

Title	硫化ナトリウムを含む酸化物ガラスに関する研究(Dissertation_全文)
Author(s)	花田, 禎一
Citation	Kyoto University (京都大学)
Issue Date	1975-05-23
URL	http://dx.doi.org/10.14989/doctor.k1633
Right	
Type	Thesis or Dissertation
Textversion	author

硫化ナトリウムを含む酸化物ガラスに関する研究

花 田 禎 一

I
3/2 函
1-0

硫化ナトリウムを含む酸化物ガラスに関する研究

1975年3月

花 田 禎 一

硫化ナトリウムを含む酸化物ガラスに関する研究

目 次

緒 言

第1章 Na_2S を含む酸化物ガラスのガラス化範囲 ..

1.1 実験方法

1.2 実験結果

1.2.1 $\text{SiO}_2\text{-Na}_2\text{S}$ 系ガラス

1.2.2 $\text{GeO}_2\text{-Na}_2\text{S}$ 系ガラス

1.2.3 $\text{B}_2\text{O}_3\text{-Na}_2\text{S}$ 系ガラス

1.3 考察

1.3.1 $\text{SiO}_2\text{-Na}_2\text{S}$ 系ガラス

1.3.2 $\text{B}_2\text{O}_3\text{-Na}_2\text{S}$ 系ガラス

1.3.3 $\text{GeO}_2\text{-Na}_2\text{S}$ 系ガラス

1.4 総括

文献

第2章 $\text{GeO}_2\text{-Na}_2\text{S}$ 系ガラス中のゲルマニウム

イオンの結合状態

2.1 実験方法

2.1.1	試料の調製	29
2.1.2	X線マイクロアナライザー用試料 の作製法	32
2.1.3	X線マイクロアナライザーによる 測定条件およびスペクトル位置の 決定方法	33
2.2	実験結果	34
2.2.1	$\text{GeO}_2\text{-Na}_2\text{O}$ 系ガラスおよび結晶	34
2.2.2	$\text{GeO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-Na}_2\text{O}$ 系ガラス	38
2.2.3	種々のアルミノ化合物および $\text{SiO}_2\text{-Na}_2\text{O}$ 系ガラス	41
2.2.4	GeS_2 ガラスおよび $\text{GeO}_2\text{-Na}_2\text{S}$ 系 ガラス	44
2.3	考察	48
2.3.1	$\text{GeO}_2\text{-Na}_2\text{O}$ 系および $\text{GeO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-Na}_2\text{O}$ 系 ガラス中のゲルマニウムイオンの 配位数	48
2.3.2	$\text{GeO}_2\text{-Na}_2\text{S}$ 系ガラス中のゲルマ ニウムイオンの配位数	51
2.4	総括	53
文献	55

第3章	$\text{GeO}_2\text{-Na}_2\text{S}$ 系ガラス中のイオンおよび 酸素の結合状態	58
3.1	測定用試料	59

3.2	密度	60
3.2.1	密度測定法	60
3.2.2	密度測定結果	60
3.3	弾性的性質	61
3.3.1	弾性率測定法	63
3.3.2	弾性率測定結果	66
3.4	硬度	71
3.4.1	硬度測定法	72
3.4.2	硬度測定結果	73
3.5	熱膨脹係数およびガラス転移温度	74
3.5.1	熱膨脹測定法	76
3.5.2	熱膨脹測定結果	77
3.6	赤外線吸収スペクトル	80
3.6.1	赤外線吸収測定法および吸収曲線 の波形解析	81
3.6.2	赤外線吸収スペクトル測定結果 ...	82
3.7	考察	91
3.7.1	ガラスの原子骨とガラス中の イオウの結合様式	91
3.7.2	赤外線吸収スペクトルとガラス中 のイオウの結合様式	95
3.7.3	イオウと酸素の結合力の差と 諸物性との関係	98
3.8	総括	102
文献	104

第4章	Na_2S を含む酸化物ガラスの感光性	106
4.1	実験方法	107
4.1.1	試料の調製	107
4.1.2	紫外線の照射	109
4.1.3	光吸収の測定	110
4.2	実験結果	111
4.2.1	吸収曲線および暗化度曲線	111
4.2.2	暗化度と照射量との関係	112
4.2.3	退色度の時間および温度依存性	113
4.2.4	励起波長の決定	118
4.2.5	微量添加物の暗化への影響	122
4.2.6	暗化/退色の可逆サイクルによる 疲労	122
4.3	考察	123
4.4	総括	128
文献		129
総括		130

緒 言

ガラスの最も大きな特質は、光を透過する性質であって、窓ガラス、容器ガラス、管球ガラス、光学ガラス、工芸ガラスなどとして古くから広い分野にわたって使用されているのはこのためである。実用の点からみて、これらのガラスには透明性以外に化学的あるいは物理的耐久性に優れていることが要求されるが、そのために現在使用されているほとんどのガラスは、ケイ酸塩やホウケイ酸塩を主体とした酸化物系ガラスに属するものである。しかし、カルフゲナイドガラスやフッ化物系ガラスなども、赤外線をよく透過する特性や低屈折—低分散の特性のために最近注目をあびている。

一般に、上述のような目的に使用されている酸化物系ガラスは多量のX線やγ線などの放射線照射を受けるとわずかに暗化する傾向があることを除いて、電磁波に対して極めて安定である。しかし、最近ガラス中を電磁波が通過する際、ガラスと相互作用を起し、その結果、ガラスの光透過性が変わるような性質をもつ新しいガラスが開発されるようになってきた。その一つは、上述のような電磁波に対して安定なガラスに種々の添加物を加えることにより紫外線や可視光線に対し敏感に応答するようにしたものである。たとえば、金、銀などの感光性金属イオンと光増感剤を微量添加した感光ガラス

(Photosensitive glass)は、紫外線照射と熱処理により発色し、またハロゲン化銀の微結晶を含むフォトクロミックガラス (Photochromic glass) は、紫外線あるいは短波長可視光線を受けると暗化する特徴をもつものである。また、 γ 線に対し敏感に作用するものとして、銀イオンを含むリン酸塩ガラス線量計などがあり、実用化されている。

一方、酸化物系以外では特殊な微量成分を添加することなく電磁波に応答するようなガラスも見出されている。たとえば、 $As-Ge-Te$ 系カルコゲナイドガラスはレーザーに対し敏感に働くため、情報処理素子用材料として急速に脚光を浴びるようになってきている。その結果、これらのガラスの物性や構造に関する研究が数多くの研究者によって行なわれている。

また、酸化物とカルコゲン化物をともに含む $B_2O_3-Na_2S$ 系オキシカルコゲナイドガラスは、 γ 線被ばくによって青色が退色するため、 γ 線線量計としての使用が検討されている¹⁾。この種のガラスでもその感光機構としては光励起による原子や分子の拡散、電子-正孔対の挙動あるいはガラス中の原子の再配列などが考えられ、イオウが大きな役割を果たすとされているが、また基礎的に充分究明されていない現状にある。これは、 $As_2S_3-Sb_2O_3$ 系や $As_2Se_3-Sb_2O_3$ 系ガラスなど^{2), 3), 4)}を除いては、オキシカルコゲナイドガラスについての研究は極めて少なく、従って、その構造や物性などがほとんど明らかにされていないこと⁵⁾などによるためと思われる。そこで、種々のオキシカルコゲナイドガラス中で、カルコゲンイオン

や酸素イオンおよび陽イオンがどのように挙動するかを基礎的に調べ、酸化物系やカルコゲナイドガラスの場合と比較し、その構造を明らかにすることが、このような新しい特性を有するガラスの開発のために重要である。

本研究では、種々のガラスのうち比較的構造が明らかな酸化物ガラス、すなわち SiO_2 , GeO_2 , B_2O_3 ガラスに修飾物として硫化ナトリウムを添加した二成分系のオキシオウガラスを選び、そのガラスの構造および感光性を明らかにすることを試みた。そのために、これらのガラスにおけるガラス化範囲を調べ、X線による状態分析、種々の物理的性質、赤外線吸収などの測定を行ない、その結果を相当する酸化物系ガラスの場合と比較することによって、ガラス中でのガラス形成陽イオンや陰イオンの結合状態およびガラス構造について考察を行なった。また、得られたガラス構造についての知見をもとに、オキシオウガラスの感光ガラスとしての適性を検討し、 GeO_2 - Na_2S 系ガラスを基礎とした種々のガラスの感光性を調べ、短波長可視光線に對して感光性を有するガラスを見出すとともに、その感光機構の解明を行なうことを試みた。

文 献

- 1) K.O.Otley & W.A.Weyl, U.S. 2,722,519 Nov.1 (1955); Ceram. Abstr., 39 [4] 75 (1956); J. Appl. Phys., 23 499 (1952).

- 2) B.T.Kolomiets, Phys. Stat. Solidi., 7 713 (1964).
- 3) V.P.Shilo & B.T.Kolomiets, Bull. Acad. Sci. USSR. Phys. Ser., 28 1187 (1964).
- 4) B.T.Kolomiets & V.P.Shilo, "The Structure of Glass", Vol. 6, Translated from Russian, Consaltant Bureau, New York (1966) p.187.
- 5) J.D.Mackenzie, "Physics of Electronic Ceramics" Part A, Ed. L.L.Hench & D.B.Dove, Marcell Dekker, New York (1971) p.157.

第1章 Na_2S を含む酸化物ガラス のガラス化範囲

2価の陰イオンとして酸素イオンとイオウイオンを比較した場合、イオウイオンは酸素イオンにくらべ、そのイオン半径が大きく、また電気陰性度が低い。従って、イオウを多量に含む酸化物系のガラス化範囲は、イオウを含まない系のそれと異なることが予想されるが、どの程度の相違があるかを定量的に調べることはこれらのガラス中におけるイオウイオンの役割を知る上で極めて重要である。

Na_2O を含む酸化物系のガラス化範囲は多くの研究者によって従来調べられているが、一部の酸化物を硫化物に置換したオキシイオウ系ガラスについては、熔融時にバッチの散逸や酸化が起こり易いことなどの実験上の困難さなどが原因となって、そのガラス化範囲はまだ明らかにされていない。なお、酸素をイオウに完全に置換した硫化物系についても GeS_2 を含む場合を除きガラス化範囲は明らかでない。

本章では、ガラス網目形成酸化物として最も一般的なのは二酸化ケイ素 (SiO_2)、二酸化ゲルマニウム (GeO_2) および酸化ホウ素 (B_2O_3) を用い、硫化ナトリウム (Na_2S) を修飾物として添加した SiO_2 - Na_2S 系、 GeO_2 - Na_2S 系および B_2O_3 - Na_2S 系の二成分系ガラスについてのガラス化範囲を求め、相当する酸

化物系ガラスの場合との比較検討を行なった。また、実験途上得られたガラスの色調がガラス組成によって変わることが認められたが、この色調の変化はガラスの構造と関連があると考えられるのでこの点についても検討を加えた。なお、Otley と Weyl ら¹⁾によれば、ガラス中に S_2 分子が形成されるとガラスは青色に、またポリ硫化物が形成されるとガラスは赤色に着色する。

1.1 実験方法

バッチ原料としては、二酸化ケイ素（光学用高純度、99.90%）、二酸化ゲルマニウム（純度、99.999%）、酸化ホウ素（特級試薬）および硫化ナトリウムを用いた。硫化ナトリウムの無水塩は、硫化ナトリウム 9 水塩： $Na_2S \cdot 9H_2O$ （特級試薬）を蒸発皿に入れ、直火で弱く加熱して結晶水を除去することによって得た。なお、無水硫化ナトリウムは吸湿性が非常に強く、空気中の水分を吸収して 5 水塩、9 水塩と変化するので、無水塩は硫酸を入れたデジケーター中に保存した。

ガラス化範囲はガラス作製条件、たとえば熔融量や冷却条件などによって影響される。本研究では熔融ガラス総量を 5 g とし、熔融にはアルミナ坩堝（日本化学陶業製、SSA-H）を用い、酸化ケイ素発熱体の電気炉中でケイ酸塩およびゲルマニウム酸塩ガラスは $1,200^\circ\text{C}$ 、ホウ酸塩ガラスでは $1,100^\circ\text{C}$ の温度で 20 分間熔融した。熔融物は炉外に取り出し、直ちに鉄板上に流し出した。この急冷試料の破断面を肉眼で観察して、

結晶の有無を調べた。

オキシイオウ系ガラスにおいては、一般に熔融中にイオウが散逸し易い。この散逸を極力抑えるため、本実験では次のような熔融方法を採用した。その方法を図1-1に示す。熔融中の雰囲気を制御するためにアルミナ坩堝を二重にし、内側のアルミナ坩堝にバッチを入れて蓋をした。次に、外側のアルミナ坩堝中に硫化ナトリウムやバッチ組成より硫化ナトリウムを多量に含む混合物を入れ、坩堝と蓋とを $9B_2O_3 \cdot Na_2O$ 組成のガラスで融着して、バッチからのイオウの散逸を防いだ。

得られたガラスの組成は、X線マイクロアナライザー（島津、ARL、EMX-SM形）を用いて行なったケイ素、ゲルマニウム、ナトリウムおよびイオウの元素分析をもとに、バッチ組成を参考にして決定した。

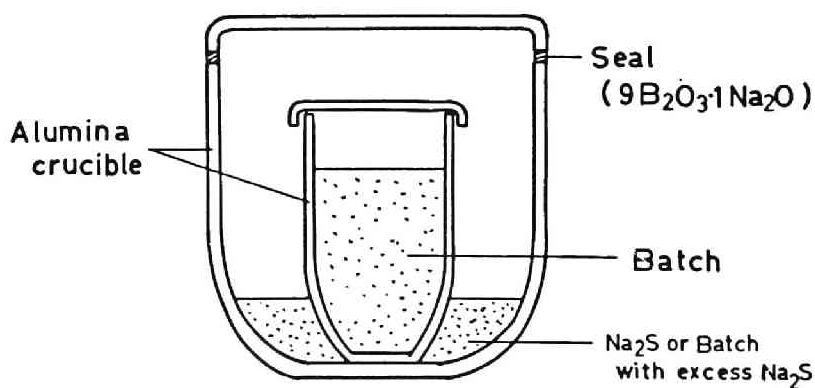


図1-1 Na_2S を含む珪酸化物ガラスの熔融方法

1.2 実験結果

1.2.1 SiO_2 - Na_2S 系ガラス

熔融したガラスバッチ組成を表 1.1 に示した。なお、 SiO_2 - Na_2O 系の平衡状態図から推察して、 1200°C で熔融可能と思われる $3\text{SiO}_2 \cdot \text{Na}_2\text{S}$ の組成よりアルカリ濃度の高い範囲の組成について調べた。

表 1.1 SiO_2 - Na_2S 系ガラスのバッチ組成

SiO_2 (mole %)	Na_2S (mole %)
75	25
65.5	34.5
50	50
47	53
45	55
43	57
40	60

得られたガラス中のケイ素、ナトリウムおよびイオウの定量元素分析の結果がバッチ組成と一致することから、これらのガラスでは熔融中にイオウはほとんど散逸しないことがわかった。本実験では SiO_2 が約 45 モル % までガラス化したので SiO_2 - Na_2S 系ガラスのガラス化範囲は、二酸化ケイ素 100 モル

%から約45モル%までであると結論できる。なお、ガラスは本実験の組成範囲ではすべて赤色を呈した。

1.2.2 $\text{GeO}_2\text{-Na}_2\text{S}$ 系ガラス

$\text{SiO}_2\text{-Na}_2\text{S}$ 系と同様、この系においても表1.2に示したバッチ組成と熔融物のゲルマニウム、ナトリウムおよびイオウの元素分析の結果との間には差異は認められなかった。この系では、二酸化ゲルマニウム100モル%から約35モル%の範囲でガラス化することが明らかになった。

ガラスの色調は、硫化ナトリウムの濃度が25モル%と低いところでは淡い黄色を呈するが、 Na_2S が25~30モル%を超え

表1.2 $\text{GeO}_2\text{-Na}_2\text{S}$ 系ガラスのバッチ組成とガラス化範囲

GeO_2 (mole%)	Na_2S (mole%)	Glass-forming tendency
95	5	glass
85	15	"
75	25	"
70	30	"
60	40	"
50	50	"
40	60	"
35	65	"
33	67	glass+crystal
30	70	crystal

ると黄色は消え無色となる。さらに、 Na_2S が約50モル%以上になると淡く赤色を呈した。

1.2.3 B_2O_3 - Na_2S 系ガラス

前述の系にくらべてこの系のガラスでは、二重構造の珪素で熔融してもバッチ中の硫化ナトリウムのイオウは熔融中に一部酸素に置換することが認められた。その散逸の程度を知るために行なったナトリウムおよびイオウについての元素分析の結果とバッチ組成との比較を表1.3に示す。熔融前後の

表1.3 B_2O_3 - Na_2S 系ガラスのバッチ組成と分析値

Batch (mole %)		Analysis (mole %)		
B_2O_3	Na_2S	B_2O_3	Na_2S	Na_2O
95	5	95.1	0.0	4.9
90	10	89.8	0.0	10.2
88	12	88.2	0.8	11.0
85	15	85.3	5.7	9.0
80	20	80.1	11.0	8.9
70	30	70.5	23.6	5.9
60	40	60.2	33.7	6.1
50	50	49.7	25.0	25.3
45	55	44.9	21.8	33.3

ナトリウム量にほとんど変化がないことから、ナトリウムは熔融中に散逸しないことがわかる。一方イオウに関しては、 Na_2S が0~約13モル%の範囲のバッチ組成をもつガラス中に

はイオウはほとんど残存しないこと、また多量の Na_2S を含むガラスでも、バッチ中のイオウ量に比してガラス中のイオウ量はかなり少ないことが認められた。これらの結果はバッチ中に存在した硫化ナトリウムのイオウが熔融中に一部酸素と置換し、酸化物に変化したことを示している。そこで、本実験で作製したガラスは B_2O_3 - Na_2S - Na_2O 三成分系に属すると考え、この三成分系のガラス化範囲から B_2O_3 - Na_2S 系ガラスのガラス化範囲を推定することを試みた。 B_2O_3 - Na_2S - Na_2O 系のガラス化範囲を図1・2に示す。なお、 B_2O_3 - Na_2O 系のガラ

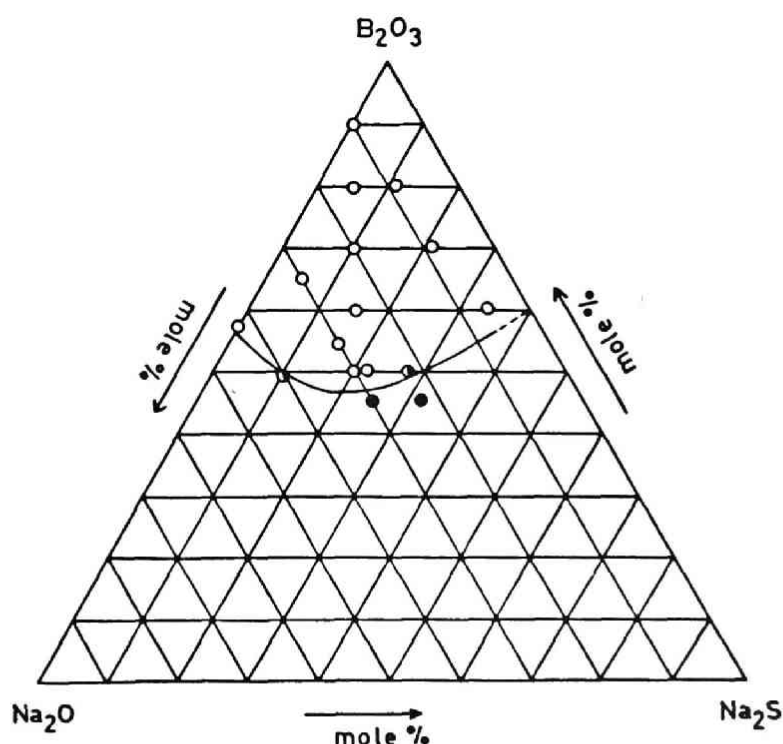


図1・2 B_2O_3 - Na_2S - Na_2O 系ガラスのガラス化範囲
○ ガラス ◐ ガラスと結晶 ● 結晶

ス化範囲は文献²⁾に従った。

本系のガラスの色調は、ガラス中のイオウ残存量が Na_2S に換算して約15モル%以下では濃青色、それ以上になると赤色になることが認められた。この色調がイオウ自体の濃度のみに関係するのか、あるいはナトリウム量にも依存するのかわかるために、 B_2O_3 、 Na_2CO_3 および S を原料として、イオウを約15モル%とほぼ一定に保ちながら B_2O_3 と Na_2CO_3 との濃度比をかえてガラスを作製したところ、 $\text{Na}_2\text{CO}_3/\text{B}_2\text{O}_3$ 濃度比の増大とともにガラスの色調は無色、青色、赤色と変化した。このことからガラスの色調はアルカリ濃度にも依存することがわかった。

1.3 考 察

1.3.1 $\text{SiO}_2\text{-Na}_2\text{S}$ 系ガラス

本実験で得られた Na_2S を含む酸化物ガラスと従来から知られている Na_2O を含む酸化物ガラスのガラス化範囲²⁾を表1.4に示した。表1.4から $\text{SiO}_2\text{-Na}_2\text{S}$ 系のガラス化範囲は $\text{SiO}_2\text{-Na}_2\text{O}$ 系のガラス化範囲とほぼ類似していることがわかる。

Warrenら³⁾によれば、 $\text{SiO}_2\text{-Na}_2\text{O}$ 系ガラスの構造は $[\text{SiO}_4]$ 四面体が連結したものであって、ガラス化する全組成範囲でケイ素は酸素4配位である。一方、ナトリウムは平均酸素6配位をとり、連結した $[\text{SiO}_4]$ 四面体の間に入るが、均一に分布して存在するのか、また分相のようにナトリウムの多い微小領域を作ってガラス中に存在するのかについてはまだ明確

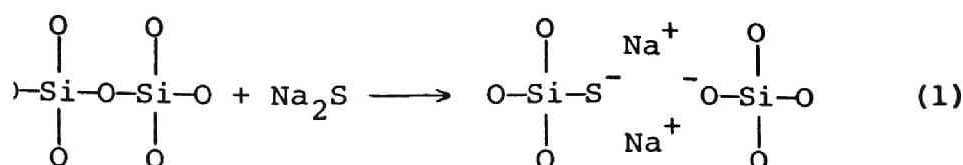
表1-4. $\text{SiO}_2\text{-Na}_2\text{S}$ 系および $\text{SiO}_2\text{-Na}_2\text{O}$ 系ガラスの
ガラス化範囲

$\text{SiO}_2\text{-Na}_2\text{S}$ system		
SiO_2 (mole%)	Na_2S (mole%)	Glass-forming tendency
75	25	glass
65.5	34.5	"
50	50	"
47	53	"
45	55	"
43	57	glass+crystal
40	60	crystal
$\text{SiO}_2\text{-Na}_2\text{O}$ system		
SiO_2 : 100 — 42 mole %		

でない。

本実験結果から、 $\text{SiO}_2\text{-Na}_2\text{S}$ 系ガラスのガラス化範囲は、 $\text{SiO}_2\text{-Na}_2\text{O}$ 系のそれとほぼ等しく、さらに熔融中にイオウの散逸がほとんどないことが明らかとなったが、このことは、 $\text{SiO}_2\text{-Na}_2\text{O}$ 系ガラス構造中の酸素の位置にイオウが置換して導入されることを示すものと考えられる。

次に、本実験で作製した $\text{SiO}_2\text{-Na}_2\text{S}$ 系ガラスはすべて赤色を呈したが、これは全組成域で赤色を呈する原因となるポリ硫化ナトリウムがガラス中に形成されているためと推察される。すなわち、 Na_2S と SiO_2 との反応は次のように考えられる。



1)のように Na_2S として導入されにイオウは非架橋の場に存在するため、 $\text{SiO}_2-\text{Na}_2\text{O}$ 系ガラスの網目の構造とは本質的に同じであり、従ってガラス化範囲においても両者の間にはあまり差が認められないのであろうと考えられる。

1.3.2 $\text{B}_2\text{O}_3-\text{Na}_2\text{S}$ 系ガラス

$\text{B}_2\text{O}_3-\text{Na}_2\text{O}$ 系ガラスはいわゆるホウ酸異常性を示すが、 Na_2S を導入した場合についてこの異常性がどのようなになるかを知るとは $\text{B}_2\text{O}_3-\text{Na}_2\text{O}$ 系の構造を類推するためにも極めて重要である。

表1.3に示されたように、 Na_2S 濃度が低い場合にイオウがガラス構造中に導入できないという事実から考えると、 Na_2S は酸化物系ガラスの場合の Na_2O とは異なった挙動を示すと思われる。この点についてガラスの色調変化をもとに考察を加えてみる。

バッチ中に Na_2S が少ない場合、ガラスが無色であることは、元素分析の結果、すなわち Na_2S を0~13モル%含むガラスバッチでは Na_2S のイオウは熔融中にすべて空気中の酸素と置換し、散逸するという結果から明らかである。すなわち、ナトリウムが Na_2S または Na_2O として15モル%以下の場合にはイオウをガラス中に導入出来ないといえる。

Na_2S を約15~25モル%の範囲で加えた場合には、ガラスは青色から濃青色を呈するようになり、さらに Na_2S が30モル%以上になると赤色を呈する。

$\text{B}_2\text{O}_3 - \text{Na}_2\text{S}$ 系ガラスの色調に関する追加実験から、 Na/B 濃度比によりガラスの色調が無色、青色、赤色と変化することがわかったが、この現象はいわゆるアルカリホウ酸塩ガラスにおいてしばしば認められるホウ酸異常性と関係しているように思われる。すなわち、 B_2O_3 ガラスに R_2O ($\text{R} = \text{Li}, \text{Na}, \text{K}, \text{Rb}, \text{Cs}$)を加えると、ガラス中のホウ素イオンが3配位から4配位に移ることはよく知られているが、Krogg-Moe⁴⁾やBray⁵⁾のNMR(核磁気共鳴)の測定結果によれば、ガラス中の4配位ホウ素イオンの割合は図1.3のようであるといわれる⁶⁾。

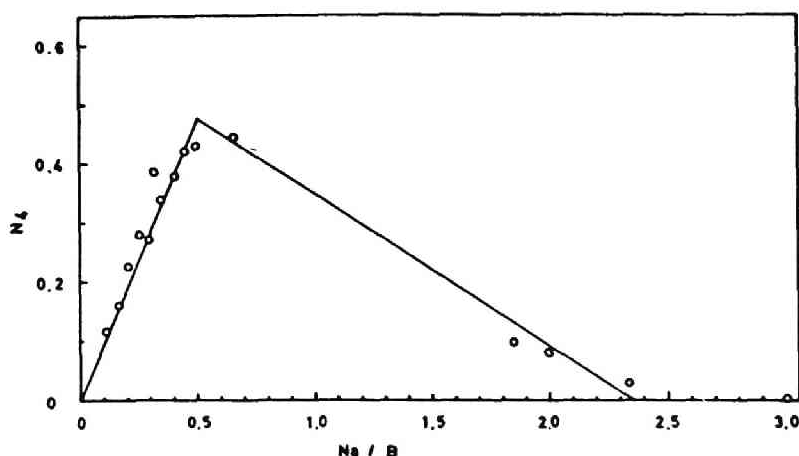


図1.3 $\text{B}_2\text{O}_3 - \text{Na}_2\text{O}$ 系ガラス中の4配位ホウ素イオンの割合と Na/B との関係

一方、 $B_2O_3-Na_2S$ 系ガラスにおいて、 Na_2O に移行せずにガラス中に残存する Na_2S の最大濃度をガラス中の全アルカリ量と B_2O_3 のモル%の比に対して図示したものが図1・4である。

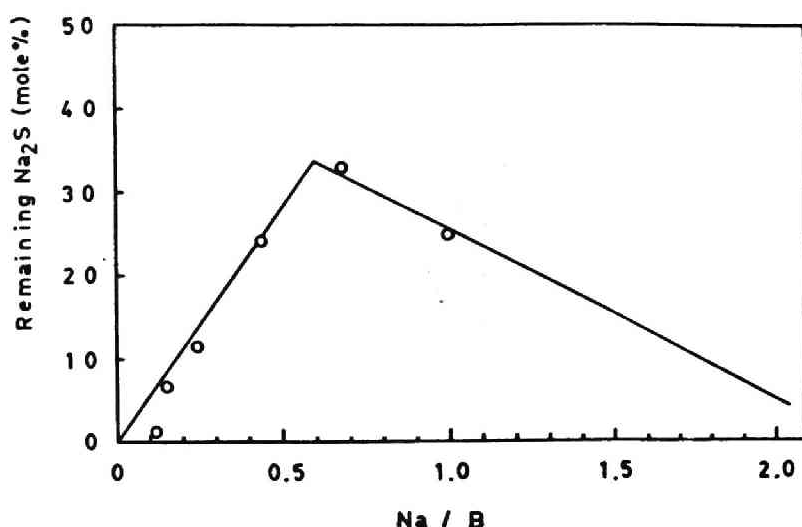


図1・4 $B_2O_3-Na_2S$ 系ガラスに残存する Na_2S の最大濃度と Na/B との関係

この図からガラス中のイオウの溶解度は Na/B が0.58の時に最大になることがわかるが、この変化は図1・3の $B_2O_3-Na_2O$ 系ガラス中のホウ素イオンの配位数変化と非常に類似している。すなわち、ガラス中へのイオウの溶解度は、ホウ素3配位の平面構造からホウ素4配位の三次元網目構造に移るとともに増大する。このことから、イオウをガラス中に導入するためには空間的な要因を満足する必要があるといえる。

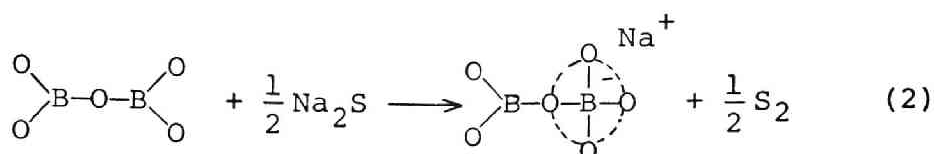
アルカリホウ酸塩ガラスのアルカリ濃度による構造変化を説明するために、今川⁷⁾はアルカリ濃度によるガラスの塩基

性の変化に注目し、アルカリホウ酸塩中の Cu^{++} のESR(電子スピン共鳴)の測定からガラスの塩基性を調べ、その結果アルカリホウ酸塩ガラス： $(1-x)\text{B}_2\text{O}_3 \cdot x\text{R}_2\text{O}$ では $x \geq 1/6$ からホウ素3配位の BO_3 内の π 結合が弱くなり、従って酸性が弱まり塩基性が強くなる。また、 $x=0.3$ になると非架橋酸素が生じ始めることを明らかにした。この $x=1/6$ という値は、本実験で得られた $\text{B}_2\text{O}_3\text{-Na}_2\text{S}$ 系ガラスにおいてイオウをガラス中に導入できる最低アルカリ濃度(13~15モル%)とほぼ一致している。この結果より、イオウのガラス中への溶解度は母体ガラスが塩基性を示すようになると急激に増大するといえる。

次にアルカリ濃度が15モル%を超えると空間的にも、母体ガラスの塩基性から考えてもある程度のイオウがガラス中に導入しうるようになるが、その場合の着色をWeyl⁹⁾に従って、青色は S_2 分子に、赤色はポリ硫化物の形成によるものと考え考察を進める。

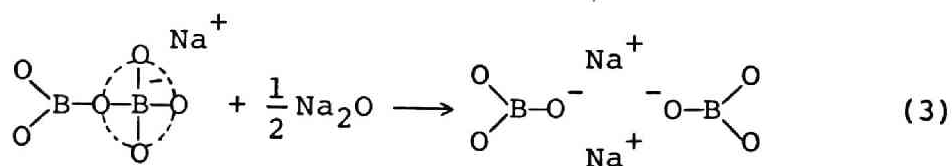
まず、 Na_2S が約15~25モル%の濃度範囲では、イオウのガラス中への溶解が増加してゆくことから、その溶解を促進すると思われるホウ素イオンの4配位化が進んでいるものと考えられる。このアルカリ濃度域において B-O-B 結合の切断はなく、ホウ素イオンの4配位化が進行するということは、 $\text{B}_2\text{O}_3\text{-Na}_2\text{O}$ 系ガラスの場合にも提唱されていることであって、この領域ではイオウは B-O-B の結合を切断し非架橋結合位置に入ることはなく、イオウが遊離して4配位の結果生じた空間に分子状として存在するようになると思われる。従っ

て、ガラス中では次のような反応が起っていると推察される。



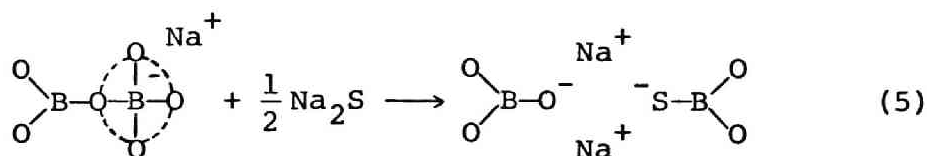
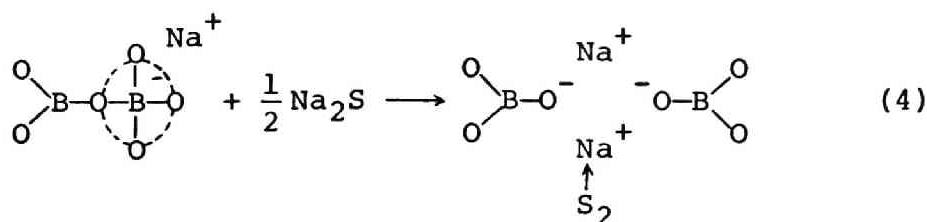
ホウ素イオンの酸素による4配位化を満足するために Na_2S のイオウは空気中の酸素と置換し、その結果 Na^+ は生じた (BO_4^-) の近傍に局在化する。一方、遊離したイオウは S_2 分子となって (BO_4^-) で形成されるカブの中に入り、ガラスを青色に着色するものと思われる。

次に、さらに Na_2S 量が増加した場合に生じる青色から赤色への色調の変化は、前述のように $\text{B}_2\text{O}_3 - \text{Na}_2\text{O}$ 系ガラスにおいて非架橋酸素が生じ始めるアルカリ濃度とほぼ一致することから、この非架橋酸素の発生と関連性があるものと考えられる。また、この濃度領域ではホウ素は4配位から再び3配位ホウ素に移行する⁶⁾。従って、この領域での Na_2O と B_2O_3 との反応としては次のような反応が考えられる。



$\text{B}_2\text{O}_3 - \text{Na}_2\text{S}$ 系ガラスは、このアルカリ領域では赤色を呈することからガラス中にポリ硫化物が形成されていなければならない。また、イオウがアルカリ溶液にも硫化アルカリにも溶解してポリ硫化アルカリをつくることが知られている。従

って、 Na_2S が30モル%以上の濃度領域での反応として上の(2)の反応につづいてイオウが非架橋位置に入る反応が考えられる。すなわち、



が考えられる。(4)の反応で Na^+ はガラス中の非架橋の位置にあまり局在化されずに比較的自由に存在していると考えられるために、非架橋構造の近傍では塩基性場となり、遊離したイオウがその場に溶け込んでポリ硫化物雰囲気を形成していると考えられる。

このようにして、ガラス中に非架橋ができることにより、ポリ硫化ナトリウムが形成されガラスは赤色に着色するのではないかと考えられる。

以上の考察から、 Na_2S としてガラス中に導入されたイオウは網目の空隙や非架橋の場の近くに存在するため、そのガラス構造は酸化物系ガラスと極めて類似していると推察できる。 $\text{B}_2\text{O}_3\text{-Na}_2\text{S}$ 系ガラスのガラス化範囲が酸化物系ガラスの

ものと類似しているのはこのためと思われる。

1.3.3 $\text{GeO}_2\text{-Na}_2\text{S}$ 系ガラス

表 1.2 からわかるように、 $\text{GeO}_2\text{-Na}_2\text{S}$ 系ガラスのガラス化範囲は、 $\text{GeO}_2\text{-Na}_2\text{O}$ 系ガラス化範囲よりも広範囲である。これは $\text{SiO}_2\text{-Na}_2\text{S}$ 系および $\text{B}_2\text{O}_3\text{-Na}_2\text{S}$ 系のガラス化範囲がそれぞれの酸化物系のガラス化範囲と類似していることと対照的である。

また、 $\text{GeO}_2\text{-Na}_2\text{S}$ 系ガラスの着色状態は、 $\text{SiO}_2\text{-Na}_2\text{S}$ 系や $\text{B}_2\text{O}_3\text{-Na}_2\text{S}$ 系ガラスの場合とは異なることが認められた。

一般にケイ酸塩ガラスとゲルマン酸塩ガラスとに類似性があると考えられているが、 Na_2S をこれらのガラスに導入した場合に生じる挙動にはかなりの差があるという上記の結果は、 $\text{GeO}_2\text{-Na}_2\text{S}$ 系ガラスの網目の構造が $\text{GeO}_2\text{-Na}_2\text{O}$ 系ガラスのそれとは異なっていることを示すものと考えられる。すなわち、イオンが非架橋酸素の位置のみでなく架橋酸素の位置を占める可能性を示唆するが、このような場合に生じる物性の変化は非架橋位置にのみ入ると考えられる場合のそれとは異なることが予想され、また、新しい特性を持つガラスを開発できる可能性もあると考えられたので、本研究ではこの系のガラスの物性と構造について特に詳細に調べた。その結果については第2章以下に述べる。

1.4 総括

ガラス形成酸化物として SiO_2 , GeO_2 および B_2O_3 を, ガラス修飾物として Na_2S を用い, イオウを含むガラスのガラス化範囲を決定し, 酸化物系ガラスの場合と比較検討を行なった。その結果, 次のことが明らかになった。

1). SiO_2 - Na_2S 系ガラスでは, 熔融温度が高温であるため $3\text{SiO}_2 \cdot \text{Na}_2\text{S}$ の組成より Na_2S 濃度の低い領域では実験を行なわなかった。そのガラス化範囲は, SiO_2 - Na_2O 系ガラスのそれとほとんど同じであった。 Na_2S として添加したイオウはほとんどガラス内に留まり, ガラスは赤色を呈した。

2). B_2O_3 - Na_2S 系ガラスにおいて, Na_2S がバッチ組成で 0~約 13 モル% までの範囲では, イオウはガラス中に残存せずほとんどすべて散逸し, B_2O_3 - Na_2O 系ガラスと同様の挙動を示す。 Na_2S が約 15~25 モル% になると, ガラスは淡青色から濃青色を呈し, さらに 30 モル% 以上では赤色を呈する。そのガラス化範囲は B_2O_3 - Na_2O 系ガラスのそれとほとんど同じであった。

3). SiO_2 - Na_2S 系ガラスおよび B_2O_3 - Na_2S 系ガラスの色調およびガラス化範囲についての結果から, これらの系において赤色を呈する場合には, イオウは各々の系の酸化物系ガラスの網目構造の非架橋酸素の位置に入り, ホリ硫化ナトリウムの発色の原因となる。これに対し, B_2O_3 - Na_2S 系でアルカリ濃度が比較的低い場合の青色の着色は, ホウ素の 4 配位化と関係があり, ナトリウムが (BO_4^-) に強く引きつけられる結果, 遊離したイオウは S_2 分子として網目のカブの中に入るためと思われる。さらにアルカリイオンが少ない時にイオウ

が散逸するのは3配位ホウ素からなる網目構造に S_2 を受け入れるすきまがないためと推察できる。

4). GeO_2-Na_2S 系ガラスのガラス化範囲は, GeO_2-Na_2O 系ガラスのそれにくらべてはるかに広い。また, 他の系のガラスのような着色変化は認められないことは, GeO_2-Na_2O 系ガラスの構造が SiO_2-Na_2S 系および $B_2O_3-Na_2S$ 系ガラスの場合とは異なり, GeO_2-Na_2O 系ガラスの構造とはかなりの相違があることを示すものと思われる。

文 献

- 1) K.O.Otley & W.A.Weyl, U.S. 2,722,519, Nov.1 (1955); Ceram. Abstr., 39 [4] 75 (1956).
- 2) 功刀雅長, 田代 仁 他編 “ガラス工学ハンドブック” (1966) 朝倉書店.
- 3) B.E.Warren & A.D.Loring, J. Am. Ceram. Soc., 18 269 (1935).
- 4) J.Krogh-Moe, Phys. Chem. Glasses, 3 [1] 1 (1962).
- 5) P.J.Bray & J.G.O'Keefe, Phys. Chem. Glasses, 4 [2] 37 (1963).
- 6) S.Greenblatt & P.J.Bray, Phys. Chem. Glasses, 8 [6] 213 (1967).
- 7) 今川 宏, “第一回ガラス部会討論会講演要旨集” (1967) P.10.

第2章 $\text{GeO}_2\text{-Na}_2\text{S}$ 系ガラス中の ゲルマニウムイオンの結合状態

二酸化ゲルマニウムの結晶には、六方晶系と正方晶系との二つが知られている。前者は α 型石英と同じ結晶構造を有し、ゲルマニウムイオンは酸素4配位で存在しているのに対し、後者はルチル型で酸素6配位である。

一方、 GeO_2 ガラス中ではゲルマニウムイオンは酸素4配位であることが広く認められている。しかし、ゲルマン酸塩ガラス中ではゲルマニウムイオンは酸素6配位もとらうるといわれている。たとえば、 $\text{GeO}_2\text{-R}_2\text{O}$ ($\text{R}=\text{Li}, \text{Na}, \text{K}, \text{Rb}, \text{Cs}$) 二成分系ガラスの屈折率や密度をアルカリ濃度の関数として調べると、ある濃度で極大をもつような変化をするが、この変化はガラス中でゲルマニウムイオンが4配位から6配位へ変化するためであると説明されている¹⁾。また、赤外線吸収スペクトルにも、アルカリ濃度によるゲルマニウムイオンの配位数変化が現われるという報告もある²⁾。また、アルミノゲルマン酸塩ガラス： $\text{GeO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-R}_2\text{O}$ ($\text{R}=\text{Na}, \text{K}$) 三成分系のガラスの密度や屈折率変化も、アルカリ濃度に対して二成分系ガラスと同じような変化をするといわれている³⁾。

しかしながら、ゲルマニウムイオンの配位数を確かめるために用いられた赤外線吸収スペクトルの結果を疑問視する研

究者も多いことから、ガラス中のゲルマニウムイオンの配位数を直接求めうる他の方法の適用が必要である。

最近、原子のX線吸収スペクトルやX線発光スペクトルが、その原子の化学的状態に対して敏感に対応することを利用して、X線発光スペクトルによる原子の状態分析、すなわち元素の存在状態、たとえば原子価や配位数の相違を調べることが可能になってきた。

一般に、状態分析法には主として次の三つの方法が使われている。第一の方法は、蛍光X線分析装置を用いてX線発光スペクトルを測定し、そのスペクトルのピークの位置の移動、すなわち化学シフトを観察する方法で、セラミックス中におけるマンガンをクロムイオンの原子価あるいは酸化数の推定や、また種々のアルミニウムを含む化合物中におけるアルミニウムの配位数の決定などに応用されている^{4), 5), 6), 7)}。

第二の方法は、X線スペクトルの形状 (peak profile) の変化を観察する方法であって、イオウの原子価の決定やアルミニウムの存在状態別の分析などに応用されている^{8), 9)}。

第三の方法は、発光スペクトルのピークの強度変化を観察する方法であって、第一の方法と同様、バナジウム、クロム、マンガンの元素の酸化数の推定およびアンチモン化合物中における結合のイオン性を調べるのに有効である^{10), 11), 12)}。

上述のようにゲルマニウムの配位数が、ガラス中で変化することが予想されていたにもかかわらず、このような変化を化学シフトを用いて直接調べたという報告は、これまで行なわれていない。このことは、GeL線の検出角度が大きい、ま

にその強度も小さいことなどから，従来の蛍光X線分析装置では求めにくかったことによるものと思われる。

本研究では，従来の蛍光X線分析装置では困難であるスペクトルも検出できるX線マイクロアナライザーを用いて，第一の方法によりゲルマニウムの K_{α} 線， K_{β} 線， L_{α} 線および L_{β} 線の発光スペクトルから，二酸化ゲルマニウムの結晶やガラス，ゲルマン酸塩ガラスおよびアルミノゲルマン酸塩ガラス中におけるゲルマニウムイオンの配位数を求めることを試みた。

2.1 実験方法

2.1.1 試料の調製

標準試料として二酸化ゲルマニウムの石英型とルチル型結晶およびゲルマン酸ナトリウム結晶を用いたが，これら試料の作製条件は次の通りである。

二酸化ゲルマニウムのルチル型結晶は，米国イーグルピッチャー会社製の石英型二酸化ゲルマニウムの粉末に0.5%の特級試薬の炭酸リチウムを加え，950℃の電気炉で加熱することによって作製し，X線回折装置によって完全に石英型二酸化ゲルマニウムからルチル型二酸化ゲルマニウムに転移していることを確認した。このようにして作製したルチル型二酸化ゲルマニウムと石英型二酸化ゲルマニウム粉末を950℃で約420 Kg/cm²の圧力でホットプレスして10×10×5 (mm)の大きさ成形した。

$\text{Na}_4\text{Ge}_9\text{O}_{20}$ ($9\text{GeO}_2 \cdot 2\text{Na}_2\text{O}$) の結晶については、まず純度 99.999 % の二酸化ゲルマニウムと特級試薬の炭酸ナトリウムを出発原料として、 $\text{Na}_4\text{Ge}_9\text{O}_{20}$ 組成に相当するバッチを白金坩堝中で、炭化ケイ素発熱体の電気炉中、 $1,300^\circ\text{C}$ で熔融し、空气中で放冷してガラス状熔融物を作製し、次にこれを 550°C に保った電気炉中で加熱して結晶化させることにより $\text{Na}_4\text{Ge}_9\text{O}_{20}$ 結晶を得た。なお、結晶化に際しては X 線回折ピークから $\text{Na}_4\text{Ge}_9\text{O}_{20}$ 結晶の析出が完全に終わったと確認されるまで加熱を続けた。

$\text{GeO}_2 - \text{Na}_2\text{O}$ 系ガラスは二酸化ゲルマニウムと炭酸ナトリウムを表 2.1 に示した組成で混合したガラスバッチを白金坩堝を用いて $1,200 \sim 1,400^\circ\text{C}$ の温度で炭化ケイ素発熱体の電気炉中で熔融することによって得た。

表 2.1 $\text{GeO}_2 - \text{Na}_2\text{O}$ 系ガラスの試料組成

GeO_2 (mole%)	Na_2O (mole%)
100	0
95	5
87.5	12.5
82.5	17.5
75	25
70	30
65	35

アルミノゲルマン酸塩ガラスについては、炭酸ナトリウムおよび酸化アルミニウムの特級試薬と二酸化ゲルマニウムとをバッチ原料として用い、表 2-2 に示した組成のガラスを作

表2-2. $\text{GeO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-Na}_2\text{O}$ 系ガラスの試料組成

Na_2O (wt.%)	Al_2O_3 (wt.%)	GeO_2 (wt.%)
5	5	90
10	5	85
15	5	80
20	5	75
5	10	85
10	10	80
15	10	75
20	10	70

製した。ガラス作製には、各々のガラスバッチを白金坩堝中で組成に応じて $1,200 \sim 1,400^\circ\text{C}$ の温度の電気炉中で熔融したのち、空气中で室温まで急冷して作製した。

$\text{GeO}_2\text{-Na}_2\text{S}$ 系ガラスは 1-1 で述べた方法で作製した。バッチ組成を表 2-3 に示した。

GeS_2 ガラスの調製法は次のようである。原料として金属ゲルマニウム（純度 99.999%）と結晶状イオウ（関東化学株式会社、特級）を使用し、ガラス純量が 10g となるように秤量し、石英ガラスのアンプル中に 10^{-4} mm Hg の減圧下で酸水素炎で封入した。これを電気炉中で 900°C で 5 時間、アンプ

表2-3 GeO_2 - Na_2S 系ガラスの試料組成

GeO_2 (mole%)	Na_2S (mole%)
100	0
97.5	2.5
95.5	4.5
90	10
87.5	12.5
78	22
75	25
70	30

ルを反転することによってガラス化反応および組成の均質化を促進させることにより熔融した。熔融後、炉外に取り出し、アンプルごと水中に急冷して黄色の GeS_2 ガラスの塊を得、アンプルから取り出して測定用の試料とした。

2-1-2 X線マイクロアナライザー用試料の作製法

被測定ガラスおよび結晶試料を Buehler 社製の AB simpliment press を使い、ベークライト樹脂（1インチφ）中に温度 $190 \sim 195^\circ\text{C}$ 、圧力約 300 kg/cm^2 で埋めこんだのち、ベークライト樹脂とともに種々の粗さのエメリー紙で研磨し、さらに 5.0 ないし 0.3 ミクロンの粒度のアルミナを用いて仕上げ研磨を行なった。なお、ケロシン中で超音波洗滌

を行なうことにより試料に付着した研磨材を除去した。

X線マイクロアナライザー用試料は必ずアースをとっておく必要がある。ガラスおよび結晶は一般に試料自体が非電導性であるため、入射電子線が試料の帯電によって電界が乱され、照射点が一定しないで分析中に動いたり、吸収電流量（試料電流量）が極端に変動したりして分析が不可能になることを防ぐためである。この目的のために、島津製作所製真空蒸着装置 EA-250G 形を用いて炭素を試料表面に真空蒸着し、非電導性試料に電導性をもたせた。また、試料と試料ホルダーを良導体で連絡する目的で導電塗料（銀ペースト）を塗付した。

2.1.3 X線マイクロアナライザーによる測定条件 およびスペクトル位置の決定法

X線マイクロアナライザー（EPMA）は、島津ARL EMX-SM形を使用した。測定は加速電圧 25KV、試料電流 $0.01\mu A$ 、電子ビーム径は $10\mu m$ 、タイムコンスタントは 6として行なった。

X線を分光するには、X線のもつエネルギーを電気信号に変換してスペクトルをつくる方法と波長を識別してスペクトルをつくる方法との二つがある。本実験で用いたX線マイクロアナライザーでは後者の方法でX線を分光素子を用いて波長別に分散させたのち、検出素子で電気信号に変換するという波長分散法（wavelength dispersive method）である。GeK α 線および GeK β 線に対しては、分光わん曲結晶として半

径4インチのフッ化リチウム (LiF) を用いて分光し、検出器としてガス充填比例計数管 (gas filled proportional counter) を用いた。また、 GeL_α 線および GeL_β 線に対しては、分光わん曲結晶として半径4インチの酸性フタル酸ルビジウム (RAP) を用いて分光し、 $2,000\text{\AA}$ の厚さのニトロセルロース膜をもったガスフロー比例計数管 (gas flow proportional counter) で PR ガス (アルゴン 90%, メタン 10%) を流しながら X 線の検出を行なった。 GeK_α 線および GeK_β 線の測定に対しては波長を $0.02\text{\AA}/\text{min}$ で、 GeL_α 線および GeL_β 線に対しては $0.2\text{\AA}/\text{min}$ で、短波長側にスキャナを送り、記録紙は $80\text{ mm}/\text{min}$ で送りスペクトルを測定した。

スペクトルのピーク位置の波長は、上述のようにして記録したスペクトルの最高強度の半分の強度のところでのスペクトル幅の中点を読みとることにより決定した。

2.2 実験結果

2.2.1 $\text{GeO}_2\text{-Na}_2\text{O}$ 系ガラスおよび結晶

図 2.1 および図 2.2 は、 $\text{GeO}_2\text{-Na}_2\text{O}$ 系ガラスについて測定した GeK_α 線と GeK_β 線のスペクトルの測定波長位置を Na_2O の濃度変化に対して示したものである。また、これらの図の右端には標準として用いた二酸化ゲルマニウムの石英型結晶とルチル型結晶および $\text{Na}_4\text{Ge}_9\text{O}_{20}$ 結晶のスペクトルの波長位置を示した。これらの図から、酸素配位数 6 のルチル型二酸化ゲルマニウム結晶の波長位置は酸素配位数 4 の石英型二酸化

化ゲルマニウム結晶の波長位置にくらべて長波長側にあることがわかる。一方、 $\text{Na}_4\text{Ge}_9\text{O}_{20}$ の結晶のスペクトルの波長位置は、石英型二酸化ゲルマニウムの波長位置とルチル型二酸化ゲルマニウムの波長位置の間よりもわずかに石英型の方に寄っていることがわかる。

GeO_2 ガラスに対するスペクトルの波長位置は、 $\text{GeK}\alpha$ 線および $\text{GeK}\beta$ 線の場合とも酸素配位数4の石英型二酸化ゲルマニウム結晶の波長位置の近くに存在する。しかし、このガラスに Na_2O を加えた場合には、 Na_2O 濃度増加とともにガラス

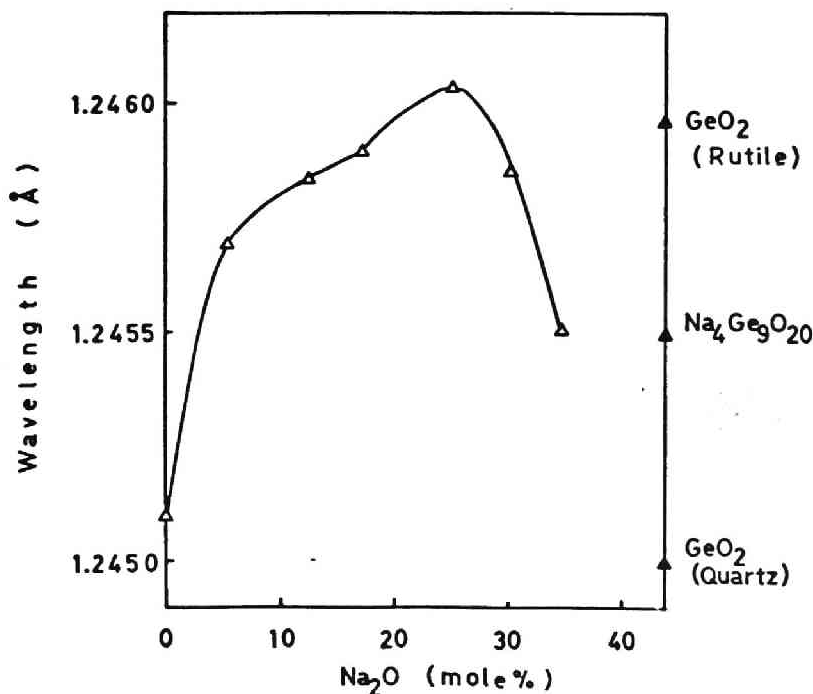


図2-1 GeO_2 - Na_2O 系ガラスにおける $\text{GeK}\alpha$ 線の波長位置とアルカリ濃度との関係

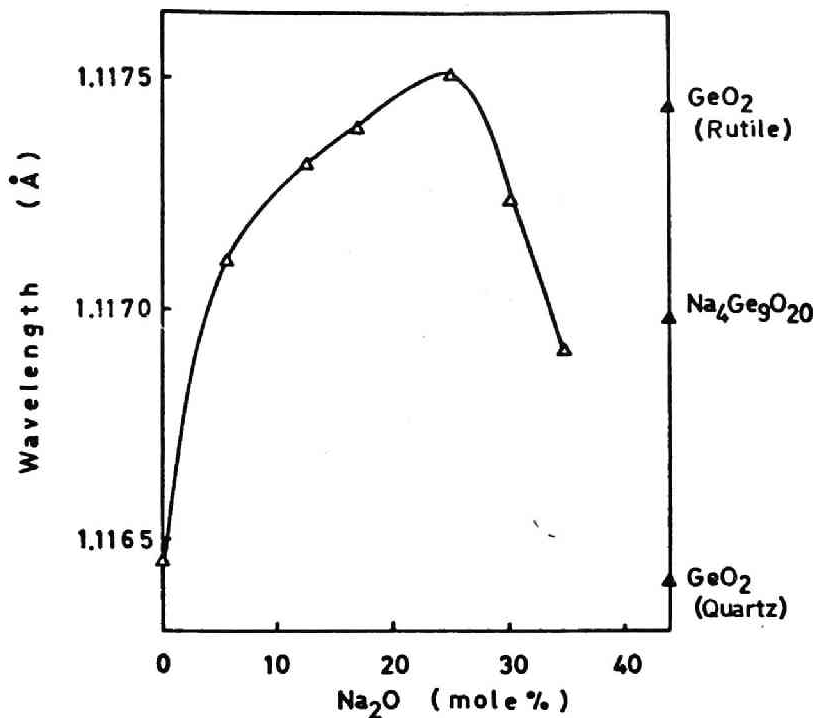


図2-2 GeO_2 - Na_2O 系ガラスにおける $\text{Ge K}\beta$ 線の波長位置とアルカリ濃度との関係

スの波長位置は長波長側に移動し、 Na_2O が約25モル%付近で極大に達し、その後アルカリ量の増加とともに急激に短波長側に逆に移行することがわかる。

同じガラス試料および結晶に対して $\text{Ge L}\alpha$ 線および $\text{Ge L}\beta$ 線の発光スペクトルについて測定した結果を図2-3および図2-4に示す。図2-1および図2-2に示された $\text{Ge K}\alpha$ 線および $\text{Ge K}\beta$ 線の発光スペクトルの結果とは逆に、ルチル型二酸化ゲルマニウムに対する $\text{Ge L}\alpha$ 線および $\text{Ge L}\beta$ 線の波長位置は石英型二酸化ゲルマニウムの波長位置にくらべて短波長側に

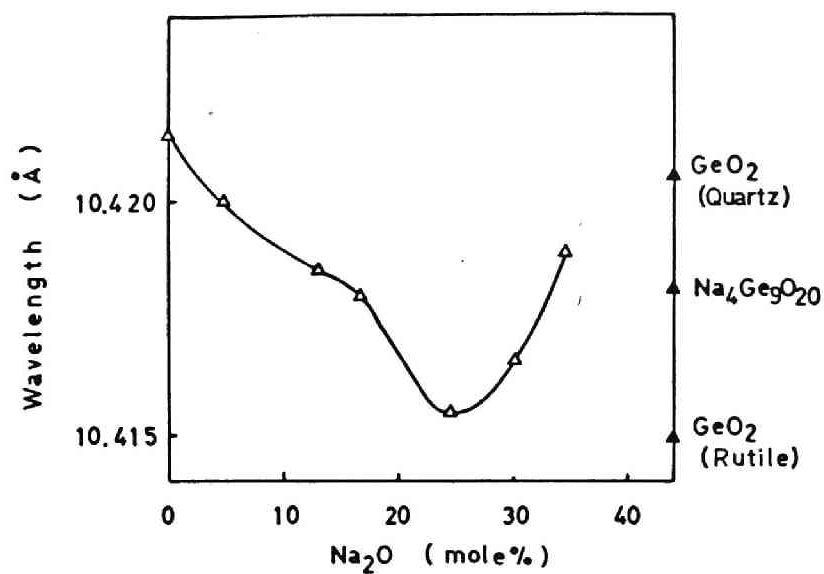


図2.3. GeO_2 - Na_2O 系ガラスにおける GeL_γ 線の波長位置とアルカリ濃度との関係

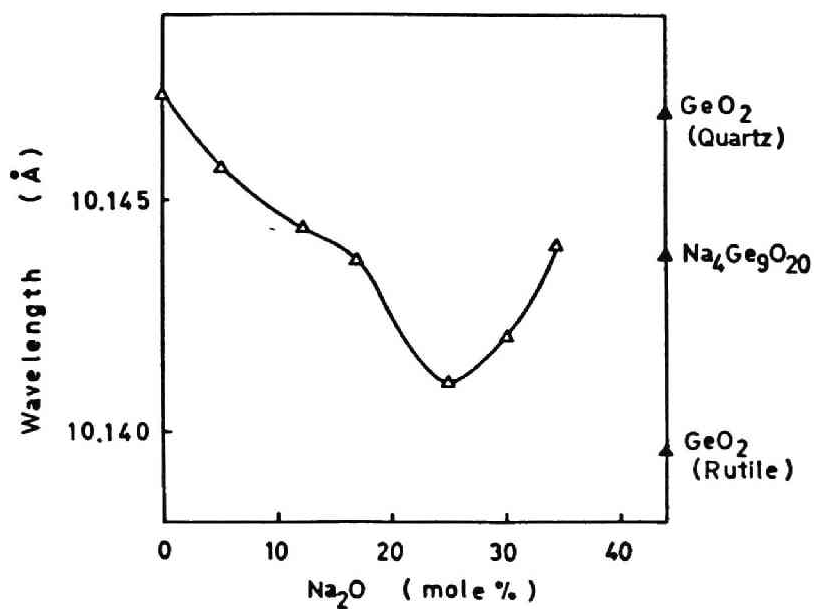


図2.4. GeO_2 - Na_2O 系ガラスにおける GeL_β 線の波長位置とアルカリ濃度との関係

位置しており，その中間に $\text{Na}_4\text{Ge}_9\text{O}_{20}$ 結晶の波長位置が存在する．また， GeO_2 ガラスの波長位置は $\text{GeK}\alpha$ 線および $\text{GeK}\beta$ 線の場合と同様，二酸化ゲルマニウム結晶の石英型の波長位置近くに存在する．一方， $\text{GeO}_2-\text{Na}_2\text{O}$ 系ガラスの $\text{GeL}\alpha$ 線および $\text{GeL}\beta$ 線はアルカリ濃度とともに変化し，約 25 モル % Na_2O 付近で極小を示したのち，アルカリ量の増加とともに急激に長波長側に移る．

2.2.2 $\text{GeO}_2-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{Na}_2\text{O}$ 系ガラス

酸化アルミニウムを 5 重量 % および 10 重量 % 含むガラスについての $\text{GeK}\alpha$ 線と $\text{GeL}\alpha$ 線のスペクトルの波長位置を Na_2O 濃度変化に対して図示したものが図 2.5 および図 2.6 である．これらの図には，同組成のガラスの Na_2O 濃度による屈折率および密度変化についての Murthy と Scroggie の結果³⁾ も示してある．

スペクトルの波長位置のアルカリ濃度による変化では，あるアルカリ濃度で $\text{GeK}\alpha$ 線に対しては極大が，一方， $\text{GeL}\alpha$ 線に対しては極小が現われることがわかる．しかし，この極大値および極小値をとるアルカリ濃度は，Murthy らの屈折率および密度変化において極大が現われるアルカリ濃度よりも高い．

また，同じ試料の $\text{GeK}\beta$ 線および $\text{GeL}\beta$ 線のスペクトルの波長変化は，図 2.5 および図 2.6 に示された $\text{GeK}\alpha$ 線および $\text{GeL}\alpha$ 線の場合と同じ傾向を示した．

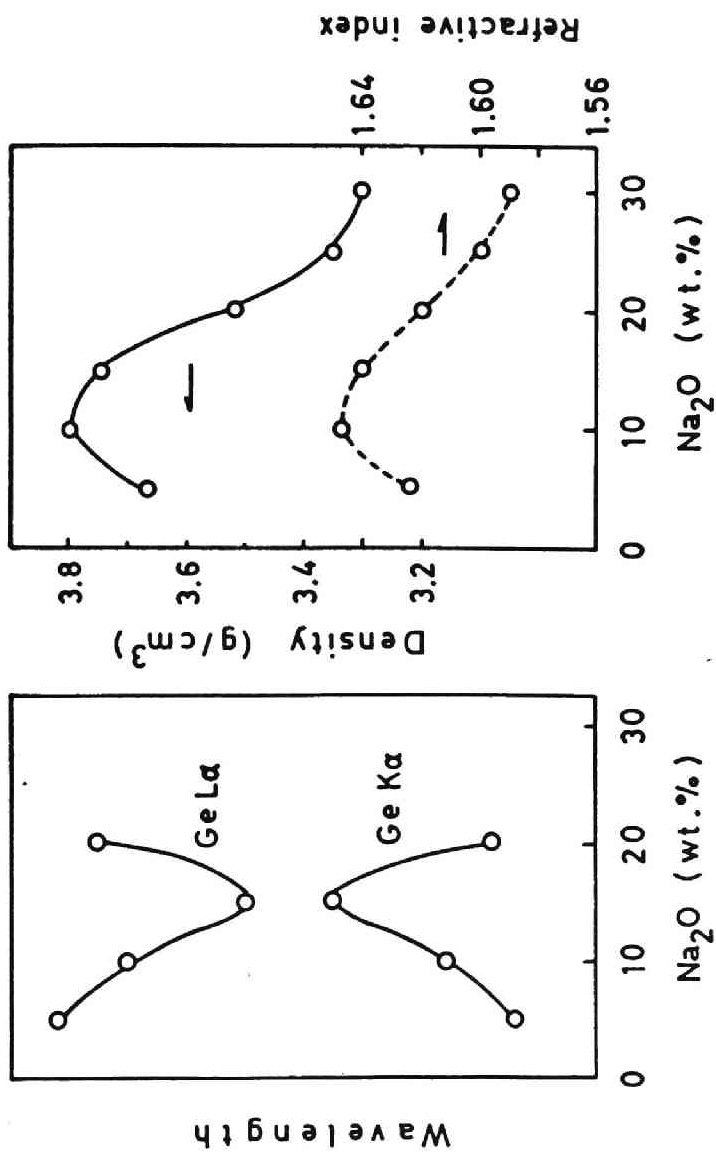


図2.5 5重量%の Al_2O_3 を含む GeO_2 - Al_2O_3 - Na_2O 系ガラスにおける $\text{Ge K}\alpha$ 線および $\text{Ge L}\alpha$ 線の波長位置とアルカリ濃度との関係およびMurthyとScroggieらによる密度および屈折率とアルカリ濃度との関係

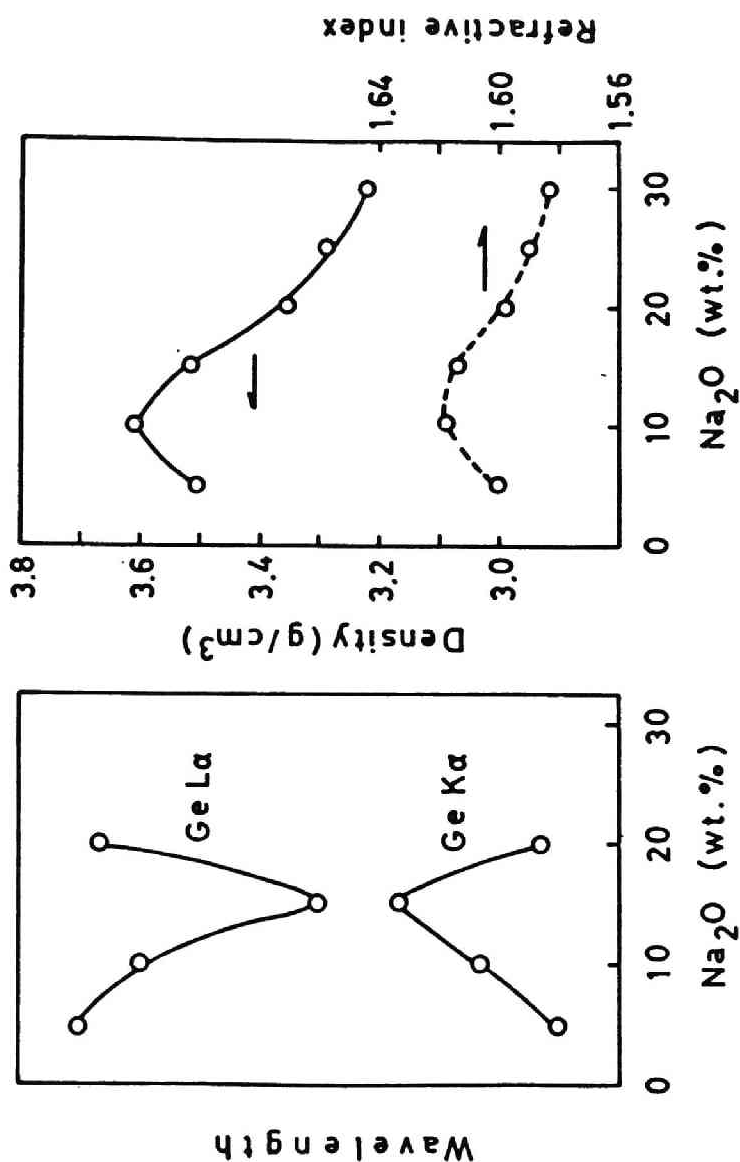


図 2.6 10重量%の Al_2O_3 を含む GeO_2 - Al_2O_3 - Na_2O 系ガラスにおける $\text{Ge K}\alpha$ 線および $\text{Ge L}\alpha$ 線の波長位置とアルカリ濃度との関係および Murthy と Scroggie らによる密度および屈折率とアルカリ濃度との関係

2.2.3 種々のアルミノ化合物および $\text{SiO}_2\text{-Na}_2\text{O}$ 系ガラス

以上の実験から、ゲルマニウムの配位数変化をX線マイクロアナライザーによるX線蛍光スペクトルから追跡できることがわかったが、X線マイクロアナライザーの有用性と信頼性を確かめるため、普通の蛍光X線分析装置により多くの実験が行なわれているアルミニウムの配位数についてアルミニウムを含む種々の化合物を用いて実験を行ない、比較検討を行なった。

測定条件は、加速電圧 30 KV, 試料電流 $0.01\mu\text{A}$, 電子ビーム径 $10\mu\text{m}$ 中, タイムコンスタント 6 であって, X線の分光のための分光わん曲結晶には二水素リン酸アンモニウム (ADP) を, 検出器としてはガス充填比例計数管を用いた。また, 波長送り速度は $0.02\text{\AA}/\text{min.}$ で短波長側に走査し, 記録紙の送り速度は $80\text{ mm}/\text{min.}$ である。

測定した結果を Day¹²⁾ や Brindley¹³⁾ によって, 蛍光X線分析装置を使って求められた結果とともに図2-7にまとめて示した。図2-7において, $\Delta\lambda$ および $\Delta(2\theta)$ は標準物質としてのアルミニウム金属の $\text{Al K}\alpha$ 線のスペクトルの波長位置と各化合物中の $\text{Al K}\alpha$ 線の波長位置との差をそれぞれ波長 (\AA), 角度 (degree) で表わしたものである。

この図から, X線マイクロアナライザーを用いた状態分析は, 一般に用いられている蛍光X線分析装置を用いた状態分析とほぼ同じような精度で元素の配位数変化を追跡するのに有用であることがわかる。

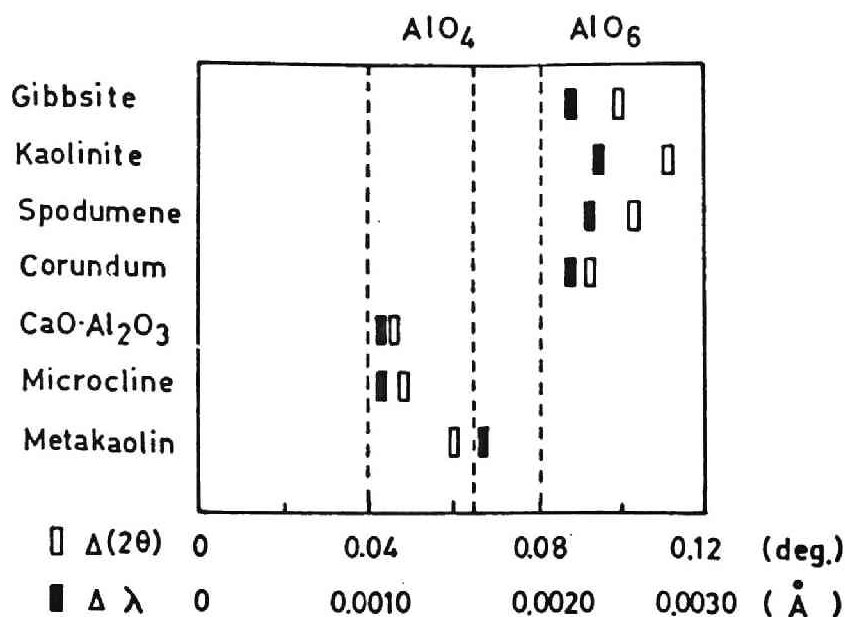


図2-7 Al含有物質中のAl K α 線の波長位置シフト

次に、 GeO_2 を含むガラスで認められたX線発光スペクトルの位置の変化がアルカリイオンによる影響とも考えられるので、アルカリイオン添加により配位数の変化が起こらないことが知られているケイ酸塩ガラスについて実験を行ない、比較検討を行なった。なお、 SiO_2 結晶の一つの変態であるステイショバイト (stishovite) や $SiO_2 \cdot P_2O_5$ 化合物中ではケイ素イオンは酸素配位数が6であることが知られているので、これらのケイ酸塩化合物についても $Si K\alpha$ 線の発光スペクトルを用いて状態分析を行なった。

測定条件は、加速電圧 20KV, 試料電流 $0.01 \mu A$, 電子ビーム径 $10 \mu\phi$, タイムコンスタント6であって、分光結晶と

しては ADP を，検出器としてはガス充填比例計数管を用い，波長送り速度は毎分 0.02 \AA ，記録紙の送り速度は毎分 80 mm である。

試料の SiO_2 ガラスには市販のものを使用した。スティショバイト (SiO_2) は名古屋大学理学部，熊沢峰夫氏らにより，温度 600°C ，圧力約 100 Kg/cm^2 で1時間のホットプレスによって合成されたものである。 $\text{SiO}_2\text{-Na}_2\text{O}$ 系ガラスは，所定の組成バッチを白金坩堝中で $1,300 \sim 1,450^\circ\text{C}$ で熔融したのち，室温で急冷したものである。 $\text{SiO}_2\cdot\text{P}_2\text{O}_5$ 結晶は，光学用二酸化ケイ素（純度 99.90%）とリン酸ニアンモニウムの特級試薬を，開放の石英坩堝中で 700°C で3時間加熱することにより作製したが， $\text{SiO}_2\cdot\text{P}_2\text{O}_5$ 結晶の生成は X 線回折装置により確認した。

各々の試料中の SiK_α 線の発光スペクトルの波長位置を，標準物質として用いた金属ケイ素の SiK_α 線の波長位置との差 $\Delta\lambda$ として表 2-4 に示した。

$\text{SiO}_2\text{-Na}_2\text{O}$ 系ガラス中の SiK_α 線の発光スペクトルの波長位置は，その組成にかかわらずほぼ SiO_2 ガラスと同じ波長位置にあることがわかる。一方，酸素 6 配位のケイ素イオンをもつスティショバイトや $\text{SiO}_2\cdot\text{P}_2\text{O}_5$ 結晶の SiK_α 線の発光スペクトルの波長位置は， SiO_2 ガラスや $\text{SiO}_2\text{-Na}_2\text{O}$ 系ガラスの SiK_α 線の波長位置より短波長側に観察されることがわかる。

表2.4 Si含有物質中のSiK α 線の波長位置シフト

Sample	$\Delta \lambda$ (Å)
SiO ₂ glass	0.0026
SiO ₂ -Na ₂ O glass	
4SiO ₂ · Na ₂ O	0.0026
3SiO ₂ · Na ₂ O	0.0026
2SiO ₂ · Na ₂ O	0.0026
SiO ₂ crystal (Stishovite)	0.0032
SiO ₂ ·P ₂ O ₅ crystal	0.0032

2.2.4 GeS₂ガラスおよびGeO₂-Na₂S系ガラス

GeO₂-Na₂S系ガラス中のゲルマニウムのGeK α 線およびGeK β 線発光スペクトルの測定波長位置の結果をNa₂Sの濃度の関数として図2.8および図2.9に示した。また、これらの図には、GeS₂ガラスについての測定結果も同時に示してある。

GeS₂ガラス中でのGeK α 線およびGeK β 線の波長位置は、GeO₂ガラス中にくらべて長波長側に観察される。

GeO₂ガラスにNa₂Sを加えてゆくと、Na₂Sの濃度が約8モル%付近までは、濃度の増加とともに波長位置は急激に長波長側に移動し、さらにNa₂Sを加えてゆくと徐々にではあるが長波長側に移動し続け、GeS₂ガラスの波長位置に向

う傾向が認められる。これらの結果は、 $\text{GeO}_2\text{-Na}_2\text{O}$ 系ガラスの場合に認められた傾向と類似している。

一方、同じガラス試料に対する GeL_α 線および GeL_β 線の発光スペクトルの波長位置の Na_2S 濃度による変化をそれぞれ図2.10および図2.11に示す。 GeK_α 線および GeK_β 線の結果と同様、 GeS_2 ガラスの波長位置は GeO_2 ガラスの波長位置より長波長側に観察される。

$\text{GeO}_2\text{-Na}_2\text{S}$ 系ガラスについては、約8モル% Na_2S 付近で極小を示したのち、 Na_2S 濃度の増加とともに GeS_2 ガラスに向かって長波長側に移動する傾向がみられる。この波長位

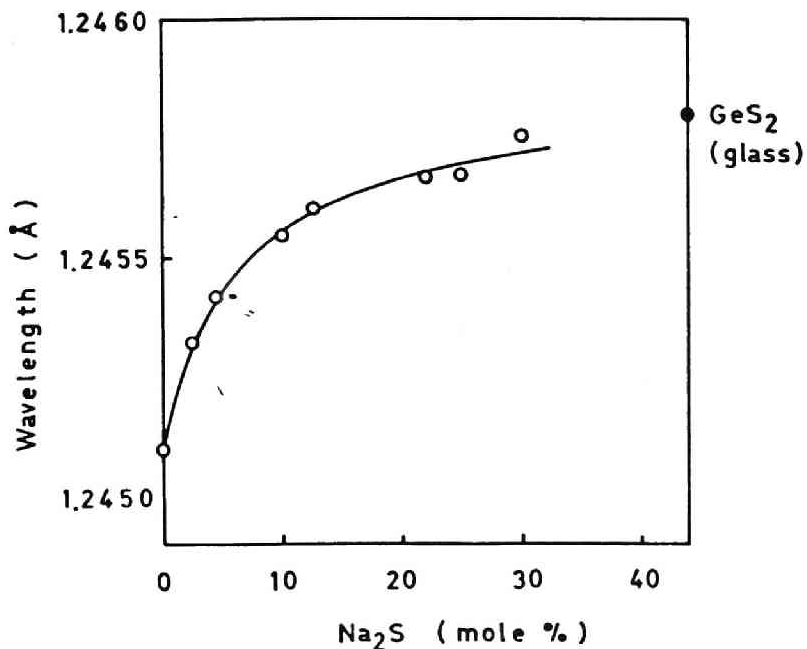


図2.8 $\text{GeO}_2\text{-Na}_2\text{S}$ 系ガラスにおける GeK_α 線の波長位置とアルカリ濃度との関係

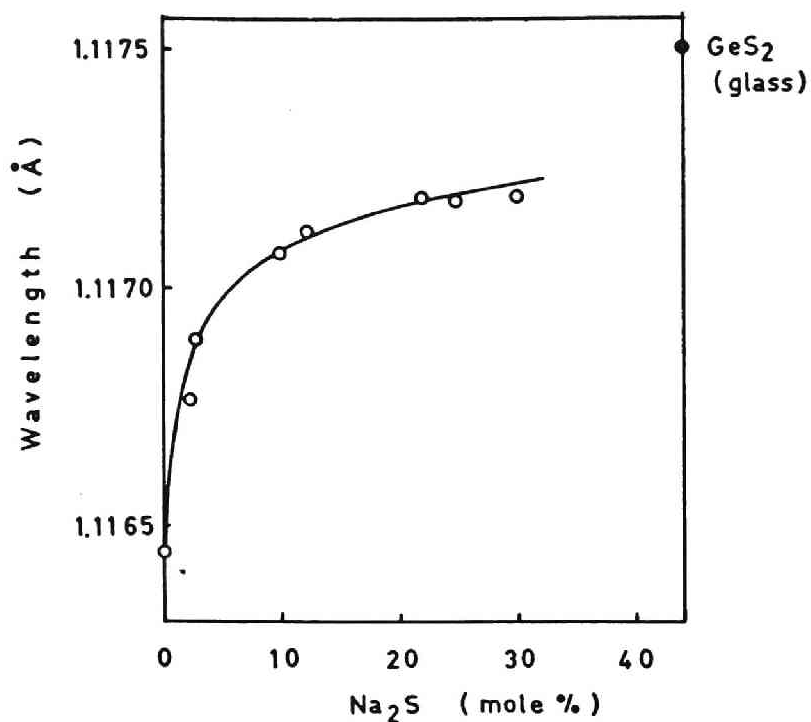


図2.9. GeO_2 - Na_2S 系ガラスにおける $\text{GeK}\beta$ 線の波長位置とアルカリ濃度との関係

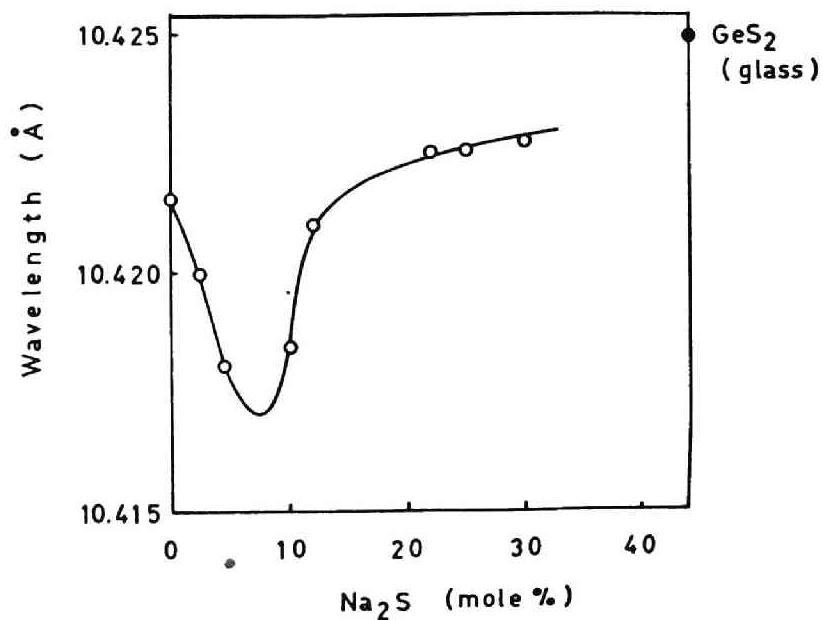


図2.10 GeO_2 - Na_2S 系ガラスにおける $\text{GeL}\alpha$ 線の波長位置とアルカリ濃度との関係

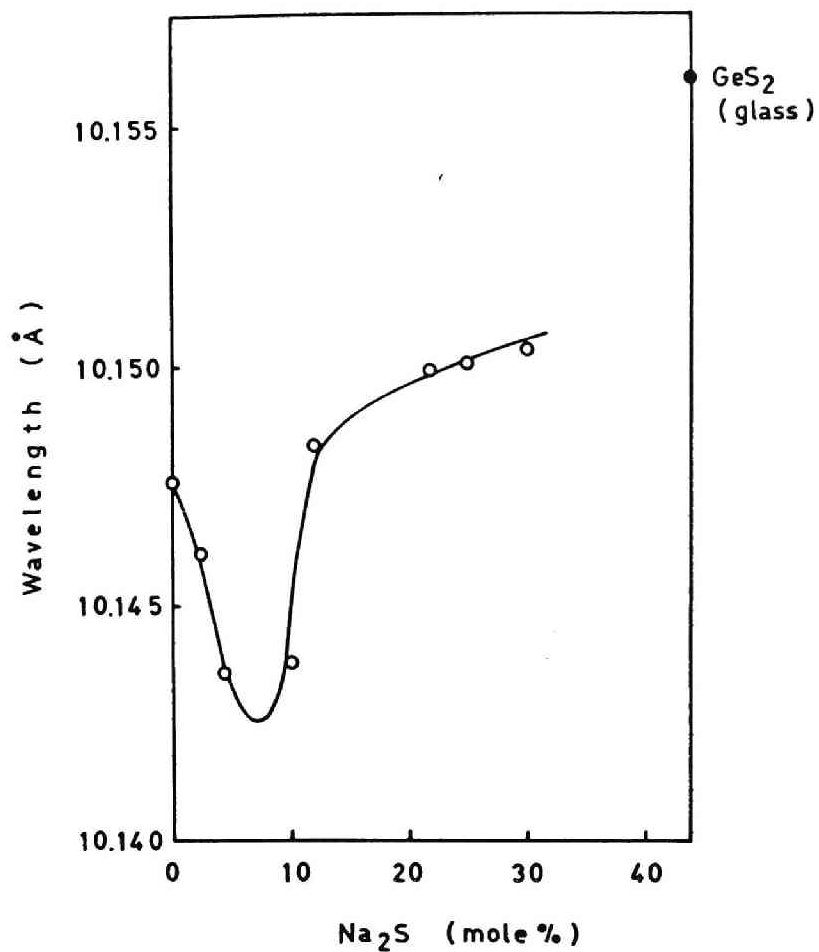


図2-11 $\text{GeO}_2\text{-Na}_2\text{S}$ 系ガラスにおける GeL_p 線の波長位置とアルカリ濃度との関係

置が極小となるアルカリ濃度は, $\text{GeO}_2\text{-Na}_2\text{O}$ 系ガラスの場合にくらべて低濃度側に寄っている。

2.3 考 察

2.3.1 $\text{GeO}_2-\text{Na}_2\text{O}$ 系および $\text{GeO}_2-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{Na}_2\text{O}$ 系 ガラス中のゲルマニウムイオンの配位数

石英型二酸化ゲルマニウム結晶中ではゲルマニウムイオンは酸素配位数が4であり、一オ、ルタル型二酸化ゲルマニウム結晶中では6であることから、発光スペクトル GeK_α 線、 GeK_β 線、 GeL_α 線および GeL_β 線において観察されたこれら二つの結晶間の波長位置の相違は、結晶中のゲルマニウムイオンの配位数のちがいに基づくことは明らかである。

また、 $\text{Na}_4\text{Ge}_9\text{O}_{20}$ 結晶については、酸素配位数4のゲルマニウムイオンと酸素配位数6のゲルマニウムイオンとが結晶中に5:4の割合で存在していることが Ingriらの結晶構造解析の結果から知られている⁽⁴⁾が、図2.1～図2.4のようにその発光スペクトルの波長位置が、このような比率から予想されるような石英型二酸化ゲルマニウム結晶との中間に観察されることから、ゲルマニウムイオンの配位数が4から6に変化するにつれて、 GeK_α 線および GeK_β 線の発光スペクトルの波長位置は長波長側に移動し、また、 GeL_α 線および GeL_β 線については短波長側に移動するが、その移動量は配位数の変化量と密接に関係することが明らかである。

GeO_2 ガラスについての波長位置が、すべて石英型二酸化ゲルマニウムの波長位置とほぼ同じ位置に発光スペクトルのピークが観察されることから、 GeO_2 ガラス中ではゲルマニウムイオンは、これまでいわれてきたように4配位であると

いえる^{15), 16), 17), 18)}。

$\text{GeO}_2\text{-Na}_2\text{O}$ 系ガラスについては, GeO_2 ガラスに Na_2O を加えてゆくと 6 配位をとる状態に移動し, Na_2O 約 25 モル % で極値をとる。一方, ケイ素イオンの配位数変化がない $\text{SiO}_2\text{-Na}_2\text{O}$ 系ガラスについては波長変化 (ケミカルシフト) が認められなかったことから, この変化は主としてガラス中のゲルマニウムイオンの状態変化に基づくと考えられる。従って, $\text{GeO}_2\text{-Na}_2\text{O}$ 系ガラスでは, Na_2O 濃度が増加するとともに酸素 6 配位のゲルマニウムイオンの数が増加してゆき, 約 25 モル % Na_2O のところでその数が最大に達したのち, Na_2O の濃度の増加とともに急激に減少するように思われる。この結果は, Riebling ら¹⁹⁾ が $1,300^\circ\text{C}$ における同じ系でのガラス融液中の GeO_2 の部分モル容積を測定した結果より考えた融液の構造と一致している。また, 高橋ら²⁰⁾ が同じ系のガラスの 25°C における溶解熱の測定結果から推察した構造ともほぼ一致する。

Murthy や Scroggie ら³⁾ によれば, $\text{GeO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-Na}_2\text{O}$ 系ガラスの屈折率および密度は, ある組成で極大をとるが, その極大をとる Na_2O 濃度は Al_2O_3 量を 5 重量 % および 10 重量 % と変化してもほぼ一定値 (約 10 重量 %) を示した。この極大をとるアルカリ量は, 図 2.5 および図 2.6 に示された $\text{GeK}\alpha$ 線および $\text{GeL}\alpha$ 線の波長位置についての本実験値と一致しない。そこで, この不一致の原因とアルミニウムがゲルマニウムイオンの配位数に及ぼす影響を明らかにするために, 5 重量 % および 10 重量 % の Al_2O_3 を含んだ $\text{GeO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-Na}_2\text{O}$ 系が

ラスについての $\text{GeK}\alpha$ 線と $\text{GeL}\alpha$ 線との波長位置を $\text{Na}_2\text{O}/\text{GeO}_2$ の比の関数として図示したものが図2.12および図2.13である。

これらの図から、 $\text{GeO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-Na}_2\text{O}$ 系ガラスの場合においても Al_2O_3 量にかかわらず、 $\text{GeO}_2\text{-Na}_2\text{O}$ 系の場合と同様、 Na_2O 約25モル%のところでスペクトルの波長位置に極値が観察されることがわかる。このことは、 $\text{GeO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-Na}_2\text{O}$ 系ガラスではゲルマニウムイオンの配位数は主としてガラス中

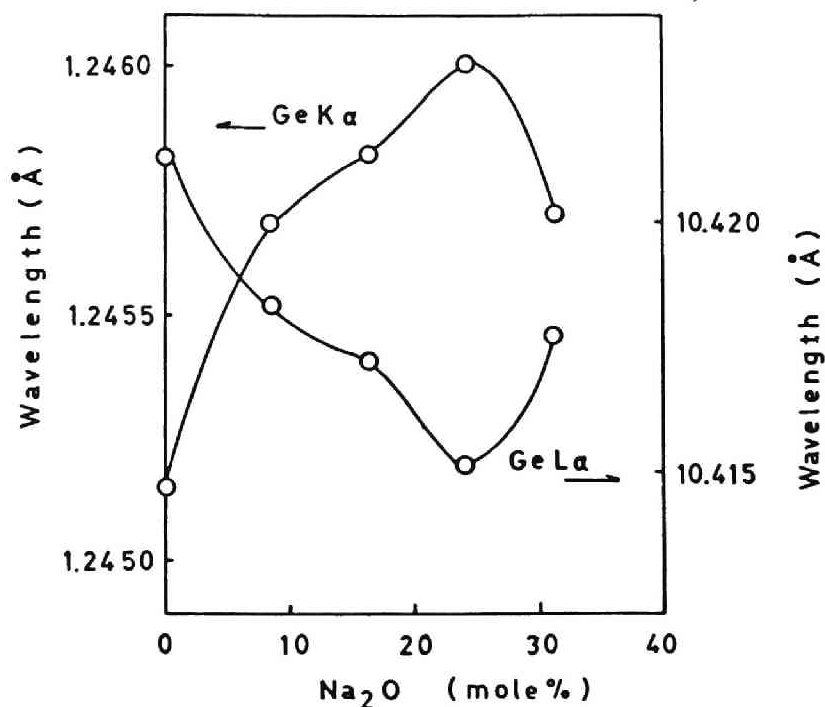


図2.12 5重量%の Al_2O_3 を含む $\text{GeO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-Na}_2\text{O}$ 系ガラスにおける $\text{GeK}\alpha$ 線および $\text{GeL}\alpha$ 線の波長位置と $\text{Na}_2\text{O}/\text{GeO}_2$ との関係

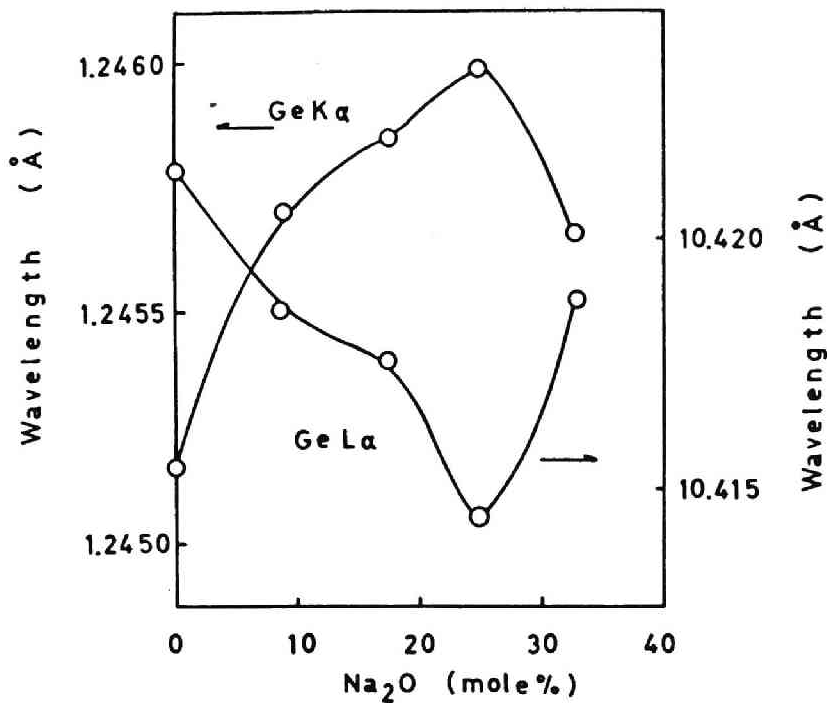


図2-13 10重量%の Al_2O_3 を含む $GeO_2-Al_2O_3-Na_2O$ 系ガラス
 における $Ge K\alpha$ 線および $Ge L\alpha$ 線の波長位置と
 Na_2O/GeO_2 との関係

の Na_2O 濃度と GeO_2 濃度との比に依存しており，ガラス中のアルミニウムイオンは，本実験でガラスを作製したような酸化アルミニウムの濃度が10重量%までの範囲では，ゲルマニウムイオンの配位数に影響を及ぼすに至らないことを示すものと考えられる。

2.3.2 GeO_2-Na_2S 系ガラス中のゲルマニウムイオンの配位数

結晶化学的に二硫化ゲルマニウム結晶(GeS_2)が石英(SiO_2)と同型である²¹⁾ことから、 GeS_2 ガラス中でもゲルマニウムイオンの配位数は、 GeO_2 ガラスと同様に4であると考えられる。従って、図2.8～図2.11のように GeS_2 ガラスのゲルマニウムの発光スペクトルの波長位置が GeO_2 ガラスのそれよりも長波長側に移動しているのは、ゲルマニウムイオンの隣接イオンが配位数を変えずに酸素からイオンに変わったためと考えられる。

GeO_2 - Na_2S 系ガラスにおいても、 GeO_2 - Na_2O 系ガラスの場合と同様、図2.10および図2.11のように GeL_α 線および GeL_β 線の発光スペクトル位置は、 Na_2S の濃度とともに短波長側に移動して、約8モル%で極小値をとるが、この事実は GeO_2 - Na_2S 系ガラスにおいてもゲルマニウムイオンの6配位が生じていると考えることにより説明できる。しかし、 GeO_2 - Na_2O 系ガラスの場合にくらべると極小値は、はるかに低濃度のアルカリ量において現われることから、ゲルマニウムイオンの6配位化は Na_2O を含む場合ほどには進行しないといえる。これは、酸素よりイオン半径の大きいイオンを Na_2S としてガラス中に導入したために、陽イオンと陰イオンとの半径比が大きくなり、高配位化がおこりにくくなることから説明がつくものと思われる。

GeK_α 線および GeK_β 線についても同様のことがいえる。すなわち、 Na_2S が約8～10モル%までは波長位置が急激に長波長側に移動しているのは、このアルカリ濃度範囲まではガラス中のゲルマニウムイオンの6配位化がある程度進行して

いるものと考えられる。さらに、 Na_2S 濃度が8~10モル%以上になっても、 GeK_α 線および GeK_β 線の波長位置は引き続いてわずかずつ長波長側に移動しているが、これは GeL_α 線および GeL_β 線の結果から考えて、ゲルマニウムイオンの6配位化と関係するよりも Ge-O 結合にかわって Ge-S 結合が生じたためとも考えられるが、この点については次章でさらに詳しく検討する。

以上のことから、 $\text{GeO}_2\text{-Na}_2\text{S}$ 系ガラスにおいて、 Na_2S が導入されることにより生じるガラス構造変化には、 Ge-S 結合の形成とゲルマニウムイオンの酸素6配位化の進行の二つの過程があるが、約8モル%までの低アルカリ濃度域では、ゲルマニウムイオンの6配位化が Ge-S 結合の形成より速やかにおこると思われる。

2.4 総括

X線マイクロアナライザー (EPMA) を用いて、ゲルマニウムの K_α 線、 K_β 線、 L_α 線および L_β 線の発光スペクトルを測定し、 GeO_2 、 $\text{Na}_4\text{Ge}_9\text{O}_{20}$ ($9\text{GeO}_2 \cdot 2\text{Na}_2\text{O}$) 結晶、 $\text{GeO}_2\text{-Na}_2\text{O}$ 系、 $\text{GeO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-Na}_2\text{O}$ 系および $\text{GeO}_2\text{-Na}_2\text{S}$ 系ガラス中のゲルマニウムイオンの配位数や存在状態に関する状態分析を行ない、次の結果を得た。

1). GeK_α 線および GeK_β 線に対しては、酸素配位数6を有するル4ル型 GeO_2 結晶の波長位置は、酸素配位数4を有する石英型 GeO_2 結晶の波長位置よりも長波長側に位置する。

一方、 GeL_{α} 線および GeL_{β} 線については逆に、ルチル型 GeO_2 結晶の波長位置は、石英型 GeO_2 結晶の波長位置より短波長側に観察される。また、 $Na_4Ge_9O_{20}$ 結晶のゲルマニウムの発光スペクトルの波長位置は、石英型およびルチル型 GeO_2 結晶の波長位置の中間にあって、その両端からの比は、この結晶の結晶構造解析から知られている4配位ゲルマニウムイオンと6配位ゲルマニウムイオンの比にほぼ相当する。従って、ゲルマニウムの発光スペクトルの波長位置のシフトの程度とゲルマニウムイオンの配位数の変化量とは、良く対応する。

2) GeO_2-Na_2O 系ガラスについては、 GeO_2 ガラスでは石英型 GeO_2 結晶の場合と一致することから、ゲルマニウムイオンは4配位で存在すると考えられる。 GeO_2 ガラスに Na_2O を加えると約25モル%までは、その波長位置はルチル型 GeO_2 結晶の波長位置に近づくが、約25モル% Na_2O を過ぎると石英型 GeO_2 結晶の波長位置側に再びもどる。従って、 GeO_2-Na_2O 系ガラス中では、 Na_2O の濃度とともに酸素、6配位のゲルマニウムイオンの割合が増大し、 Na_2O 約25モル%で最大に達したのち、アルカリ量とともに減少すると考えられる。

3) $GeO_2-Al_2O_3-Na_2O$ 系ガラスにおいて、 Al_2O_3 濃度が10重量%程度までの場合には、ガラス中のゲルマニウムイオンの配位数は、主としてガラス中の Na_2O 濃度と GeO_2 濃度との割合に依存し、 Al_2O_3 濃度には関係がない。

4) GeS_2 ガラスのゲルマニウムの発光スペクトルの波長

位置は、 GeO_2 ガラスのそれにくらべて、 K_α 線、 K_β 線、 L_α 線、 L_β 線ともに長波長側に移動する。この変化は、ゲルマニウムイオンの配位数変化における K_α 線および K_β 線の長波長側へ、また、 L_α 線および L_β 線の短波長側への移動とは異なるために、これらの発光スペクトル線の変化を調べることにより、各々のガラス中でのゲルマニウムイオンの隣接原子の違い、すなわちゲルマニウムイオンの存在状態の違いを明らかにできる。

5) $\text{GeO}_2\text{-Na}_2\text{S}$ 系ガラスにおけるゲルマニウムの発光スペクトルの波長位置変化と 1)~4)の結果との比較から、 $\text{GeO}_2\text{-Na}_2\text{S}$ 系ガラスでは Na_2S の増加とともに、まず、 Na_2S が0~約8モル%の濃度域では、 $\text{GeO}_2\text{-Na}_2\text{O}$ 系ガラスの場合と同様、ゲルマニウムイオンの6配位化が進行する。さらに、 Na_2S 量が増加するとガラス中では Ge-S 結合が多く形成され、その結果4配位のゲルマニウムイオンが再び増加する。

文 献

- 1) M.K.Murthy & J.Ip, Nature(London), 201 [4616] 285 (1964).
- 2) M.K.Murthy & E.M.Kirby, Phys. Chem. Glasses, 5 [5] 44 (1964).
- 3) M.K.Murthy & B.Scroggie, Phys. Chem. Glasses, 6 [5] 162 (1965).

- 4) 合志陽一, 窯協, 77 391 (1969).
- 5) E.W.White, H.A.Mckinstry & T.F.Bates,
"Advances in X-Ray Analysis", Vol.2 Plenum
Press, New York (1960).
- 6) 諏訪佳子, 野田稻吉, 日化, 86 1046 (1965).
- 7) D.E.Day, Nature(London), 200 649 (1963).
- 8) Y.Gohshi, "Advances in X-Ray Analysis",
Vol.12 518 (1969).
- 9) 大野勝美, 分化, 18 986 (1969).
- 10) 浅田栄一, 阿部文男 他, "第一回応用スペクトロメリー-東京,
討論会講演要旨集" (1965) P.10.
- 11) 滝田利通, 浅田栄一, 工化, 70 214 (1967).
- 12) 鈴木良子, 浅田栄一, 工化, 70 652 (1967).
- 13) G.W.Brindley & H.A.Mckinstry, J. Am. Ceram.
Soc., 44 506 (1961).
- 14) N.Ingri & G.Lundgren, Acta Chem. Scand., 17
[3] 617 (1963)
- 15) B.E.Warren, Phys. Rev., 45 [10] 657 (1934);
Ceram. Abstr., 13 [11] 289 (1934).
- 16) J.Zarzycki, Verres Refract., 11 3 (1957).
- 17) R.A.Weeks & T.Purcell, J. Chem. Phys., 43
[2] 483 (1965).
- 18) E.Ferguson & M.Hass, J. Am. Ceram. Soc., 54
[2] 109 (1970).
- 19) E.F.Riebling, J. Chem. Phys., 39 [11] 3022
(1963).

20) 高橋克明, 吉屋哲夫 他, 寒協, 82 193 (1974).

21) W.H.Zachariasen, J. Chem. Phys., 4 618 (1936).

第3章 $\text{GeO}_2\text{-Na}_2\text{S}$ 系ガラス中の イオウおよび酸素の結合状態

Na_2S を含む酸化物ガラスのうち、 $\text{SiO}_2\text{-Na}_2\text{S}$ 系ガラスや $\text{B}_2\text{O}_3\text{-Na}_2\text{S}$ 系ガラスの構造が Na_2O を含む各々の酸化物系ガラスの構造と類似していること、一方、 $\text{GeO}_2\text{-Na}_2\text{S}$ 系ガラスは $\text{GeO}_2\text{-Na}_2\text{O}$ 系ガラスとかなり異なることなどを第1章で明らかにした。第2章では、 $\text{GeO}_2\text{-Na}_2\text{S}$ 系ガラス中のゲルマニウムイオンの配位数が、ガラス中に導入されたイオウの量により大きく影響されることについて述べたが、この系のガラスの構造を究明するためにはガラス中のイオウおよび酸素の結合状態がどのようなものであるか、すなわち、これらのイオンがガラス構造中でどのような位置を占めるかを明らかにする必要がある。

本章では、 $\text{GeO}_2\text{-Na}_2\text{S}$ 系ガラスと $\text{GeO}_2\text{-Na}_2\text{O}$ 系ガラスとの物理的性質を調べた結果を述べるとともに、これらのガラスの性質の相違から、ガラス構造中のイオウおよび酸素の役割について考察を行なった。なお、物理的性質として、密度、弾性定数、硬度、熱膨脹係数、ガラス転移温度、赤外線吸収スペクトルなどを測定した。

3.1 測定用試料

実験に供した $\text{GeO}_2\text{-Na}_2\text{O}$ 系および $\text{GeO}_2\text{-Na}_2\text{S}$ 系ガラスと GeS_2 ガラスは, 1.1 および 2.1 で述べたのと同じ方法により熔融後, 後述のような物理的性質の測定に適するように約 1 cm 立方の金型を用いて成形し, 空気中で放冷した。その試料の組成を表 3.1 に示す。 $\text{GeO}_2\text{-Na}_2\text{O}$ 系および GeS_2 ガラスの組成はバッチからの計算値, $\text{GeO}_2\text{-Na}_2\text{S}$ 系ガラスの組成はイオウの散逸が少々あるため元素分析結果も同時に示

表3.1 試料組成と分析値

Sample number	Batch (mole%)				Analysis (mole%)	
	GeO_2	Na_2O	Na_2S	GeS_2	GeO_2	Na_2S
1	100	0				
2	95	5				
3	87.5	12.5				
4	80	20				
5	75	25				
6	70	30				
7	97.5		2.5		97.5	2.5
8	96		4		96.1	3.8
9	95.5		4.5		95.5	4.3
10	90		10		90.8	9.3
11	87.5		12.5		87.8	12.0
12	78		22		77.9	21.8
13	75		25		75.2	24.9
14	70		30		69.8	30.4
15				100		

した。なお、測定用試料組成をガラス化範囲より狭く Na_2S 30 モル%までとしたのは、 Na_2S 量がこれ以上になると試料の吸湿性が増大し、測定が困難になるにためである。

3.2 密度

物質の密度を測定することにより、分子量から平均原子容が求まるが、平均原子容は物質の原子の充填状態や原子間の結合状況を考察する上で不可欠の物理量である。また、後述の弾性定数を音波伝播速度より求める際に密度を必要とする。

3.2.1 密度測定法

密度測定には約 1 cm^3 の成形試料を用いた。密度測定は、あらかじめ比重を正確に求めたケロシン中に試料を沈め、生じる浮力を測定し、空気中の質量から密度を計算するアルキメデス法を用いて室温で行なった。この測定法による精度は、 $\pm 0.5\%$ である。

3.2.2 密度測定結果

$\text{GeO}_2\text{-Na}_2\text{O}$ 系および $\text{GeO}_2\text{-Na}_2\text{S}$ 系ガラスの密度測定結果を表 3.2 および図 3.1 に示す。図 3.1 から、 $\text{GeO}_2\text{-Na}_2\text{O}$ 系、 $\text{GeO}_2\text{-Na}_2\text{S}$ 系ともに、ガラスの密度は、あるアルカリ濃度において極大値を示す傾向があることがわかる。しかし、極大値をとるアルカリ濃度は、 $\text{GeO}_2\text{-Na}_2\text{O}$ 系ガラスでは Na_2O が約 17 モル%であるのに対し、 $\text{GeO}_2\text{-Na}_2\text{S}$ 系ガラスでは Na_2S が 7~8 モル%であって、 Na_2S を含むガラスでは極大

値はかなり低アルカリ濃度側の方に寄ることが認められる。
また、一般に Na_2S を含むガラスの密度の方が等量の Na_2O を含むガラスの密度よりも低い。

3.3 弾性的性質

弾性定数には、一軸圧縮または引張り応力と歪の比であるヤング率、圧力と体積歪との比である体積弾性率、剪断応力と剪断歪との比である剛性率、軸方向の歪に対する横方向の

表3.2 $\text{GeO}_2\text{-Na}_2\text{O}$ 系および $\text{GeO}_2\text{-Na}_2\text{S}$ 系ガラスの密度

Sample number	Density (g/cm ³)	Sample number	Density (g/cm ³)
1	3.629	7	3.725
2	3.820	8	3.755
3	4.055	9	3.762
4	4.006	10	3.773
5	3.869	11	3.679
6	3.700	12	3.335
		13	3.245
		14	3.074
		15	2.732

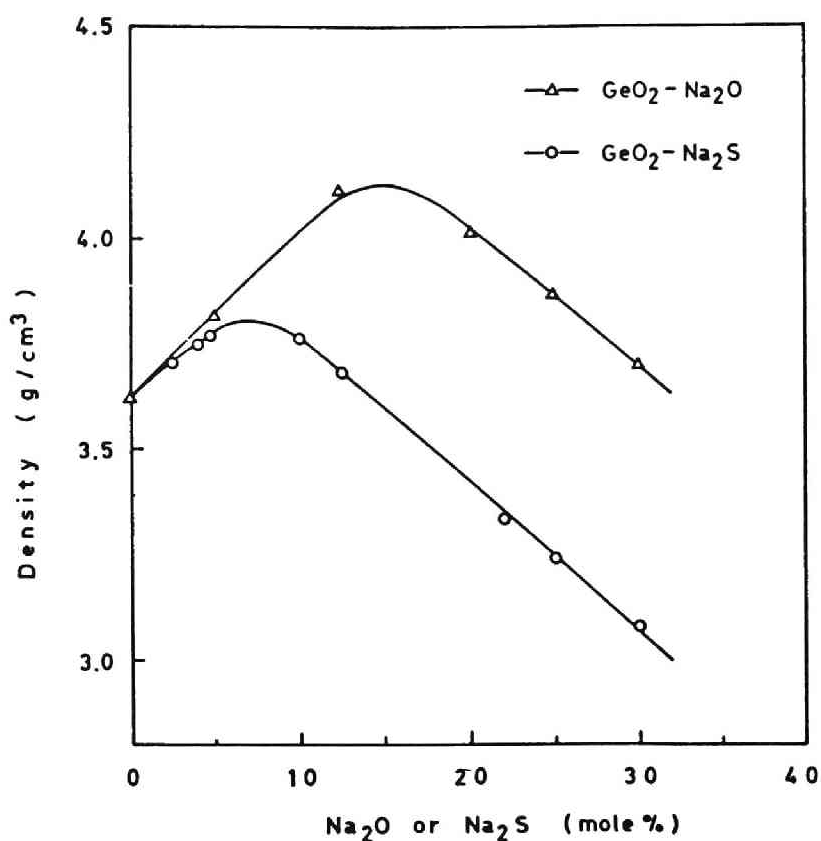


図3-1 $\text{GeO}_2\text{-Na}_2\text{O}$ 系および $\text{GeO}_2\text{-Na}_2\text{S}$ 系ガラスの密度とアルカリ濃度との関係

歪の比であるポアソン比などがある。いずれの弾性定数も原子間距離および原子間の結合の強さによって決まり、結合のポテンシャルエネルギー曲線の形状と密接に関係する。特に、体積弾性率は内部結合エネルギーの二次導関数として表わすことができるため、物質中の原子の結合状態を議論するのにしばしば用いられている。

3.3.1 弾性率測定法

弾性率の測定法には、静的な方法と動的な方法がある。静的弾性率測定法とは、ピストン変位法¹⁾やX線回折法²⁾による圧縮率測定法や引張り応力に対する歪量の測定からヤング率などを求める方法などである。しかし、脆性材料では歪量が少ないうちに破壊がおこるため、静的な方法の測定精度はよくない。従って、セラミックス材料の弾性率測定には動的弾性率測定法が一般に用いられる。動的弾性率測定法のうち超音波干渉法 (ultrasonic interferometry) は、既知の長さの試料に高周波の縦波または横波弾性波のパルスを通じ、その伝播時間を測定することによって音速を求める方法である。この方法は被測定試料が小さい場合にも適用できる利点があるので、本実験においてはこの超音波干渉法を用いた。

実験に用いた測定装置の解説図を図3.2に示す。まず、高周波発振器 (Model KG-688, 20~2 MHz用) から送り出された周期 T の波は、パルス発生器によって矩形波にかえられ、さらに搬送波発振器 (carrier wave oscillator) によって搬送波を乗せた矩形のマルチバースに変換される。この矩形波マルチバースは、試料表面に糊付けされた石英発振子 (transducer) によって弾性波パルスに変換され、その弾性波が試料の裏面で反射されて再び石英発振子に達し、そこで電気パルスに戻され、その反射波がエコー (Echo) として信号に現われる。いま、入射パルス (Incident) とエコーとのずれが求めようとする弾性波が試料中を伝播するために要す

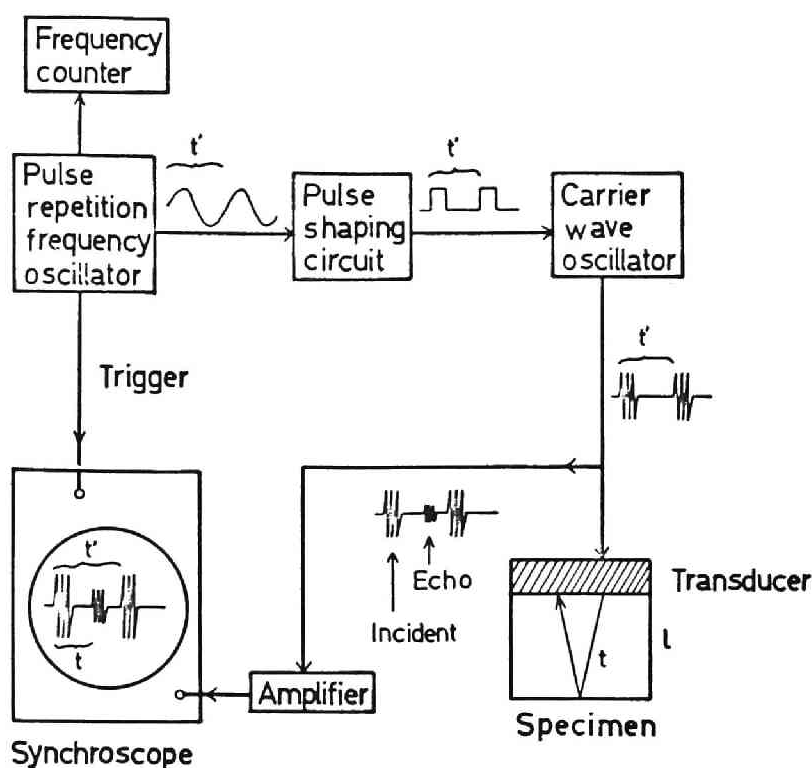


図3・2 弾性率測定装置の解説図

る時間 t である。 t を求めるために、入射パルスとエコーを増幅器 (TEXTRONIX, INC., TYPE 134) に通してオシロスコープ (岩崎通信機株式会社, シンクロスコープ SS-5157) に映し、高周波発振器で周波数をかえることによって入射パルスとエコーとを重ね合わせる。この時の周波数 f を周波数計数器 (岩崎通信機株式会社, Digic, Frequency Counter FC-41) で読みとる。弾性波が厚さ l の試料中を伝播するのに要した時間 t は $1/f$ であるから、伝播速度 v は、 $v = 2l \cdot f$ によって求めることができる。高周波発振器

で発生した高周波は、X-カットおよびY-カットの石英発振器によって縦波および横波にかえられるので、それぞれの干渉周波数 f_L および f_S を測定することにより、次式を用いて縦波伝播速度： v_L ，横波伝播速度： v_S が計算できる。

$$v_L = 2 \cdot L \cdot f_L \quad (1)$$

$$v_S = 2 \cdot L \cdot f_S \quad (2)$$

伝播速度と弾性的性質との間には、表3.3に示した関係式が成り立つ。これらの関係式を用い、 v_L 、 v_S および密度： ρ から体積弾性率： K ，剛性率： μ ，ヤング率： Y およびポアソン比： σ は計算できる。すなわち、

表3.3 伝播速度と種々の弾性率との関係

Young's modulus Y	Shear modulus μ	Bulk modulus K	Poisson's ratio σ
$\frac{9K\mu}{3K+\mu}$	$\frac{Y}{2+2\sigma}$	$\frac{Y}{3(1-2\sigma)}$	$\frac{3K-2\mu}{2(3K+\mu)}$
$2\mu(1+\sigma)$	$\frac{3KY}{9K-Y}$	$\frac{2\mu(1+\sigma)}{3(1-2\sigma)}$	$\frac{3K-Y}{6K}$
$3K(1-2\sigma)$	$\frac{3K(1-2\sigma)}{2+2\sigma}$	$\frac{Y\mu}{3(3\mu-Y)}$	$\frac{Y}{2\mu} - 1$
$\frac{\rho v_S^2 (3v_L^2 - 4v_S^2)}{v_L^2 - v_S^2}$	ρv_S^2	$\rho(v_L^2 - \frac{4}{3}v_S^2)$	$\frac{1}{2}(1 - \frac{v_S^2}{v_L^2 - v_S^2})$

$$K = \rho \cdot (v_L^2 - \frac{4}{3} v_s^2) \quad (3)$$

$$\mu = \rho \cdot v_s^2 \quad (4)$$

$$Y = \frac{\rho \cdot v_s^2 (3v_L^2 - 4v_s^2)}{v_L^2 - v_s^2} \quad (5)$$

$$\sigma = \frac{1}{2} \left\{ 1 - \frac{v_s^2}{v_L^2 - v_s^2} \right\} \quad (6)$$

である。

弾性率測定用試料は、3.2.1で述べた試料の対向面をボロ
ンカーバイド（800～1,000メッシュ）で研磨し平行面に仕
上げ、その一方の面に導電性を与えるためにアルミニウム金
属を真空蒸着して作製した。

本実験では、ZOMCの縦波および横波用の石英発振子を用い、アルミニウム蒸着面にダウ社のResin 276-V9接着剤で糊付けして測定に供した。なお、石英発振子の交換時や不要の接着剤の除去には、四塩化エチレンを使用した。

3.3.2 弾性率測定結果

GeO_2-Na_2O 系ガラスおよび GeO_2-Na_2S 系ガラス、 GeS_2
ガラスについて、縦波伝播速度： v_L 、横波伝播速度： v_s お
よび式(3)、(4)、(5)、(6)から算出した体積弾性率： K 、剛
性率： μ 、ヤング率： Y 、ポアソン比： σ の結果を表3.4に
まとめて示す。

表3-4 $\text{GeO}_2\text{-Na}_2\text{O}$ 系および $\text{GeO}_2\text{-Na}_2\text{S}$ 系ガラスの体積弾性率, 剛性率, ヤング率およびポアソン比

Sample number	Bulk modulus K (kbar)	Shear modulus μ (kbar)	Young's modulus Y (kbar)	Poisson's ratio σ
1	238.7	181.0	433.3	0.197
2	306.9	205.6	504.2	0.226
3	420.1	262.2	651.2	0.242
4	449.3	268.7	672.2	0.250
5	421.1	246.7	619.1	0.255
6	392.8	218.5	552.9	0.265
7	262.7	194.2	467.3	0.204
8	284.0	196.3	478.5	0.219
9	299.5	199.7	490.2	0.227
10	318.9	197.9	491.9	0.243
11	306.8	189.6	471.6	0.244
12	271.6	149.9	379.8	0.267
13	252.3	140.4	355.3	0.266
14	233.3	120.5	308.4	0.280
15	100.4	56.3	142.3	0.264

縦波および横波の伝播速度の組成依存性を図3-3に示す。図中の上の2つの曲線が縦波の伝播速度： v_L (Km/sec.) を，下の方の2つの曲線は横波の伝播速度： v_S (Km/sec.) を表わしている。3-2-1の密度測定結果と同様，アルカリ濃度が約5モル%あたりから，縦波および横波の伝播速度に $\text{GeO}_2\text{-Na}_2\text{O}$ 系ガラスの曲線と $\text{GeO}_2\text{-Na}_2\text{S}$ 系ガラスの曲線とに差が生じ， $\text{GeO}_2\text{-Na}_2\text{S}$ 系ガラスの値は同じナトリウム量を含む $\text{GeO}_2\text{-Na}_2\text{O}$ 系ガラスの値よりも小さい。各曲線において

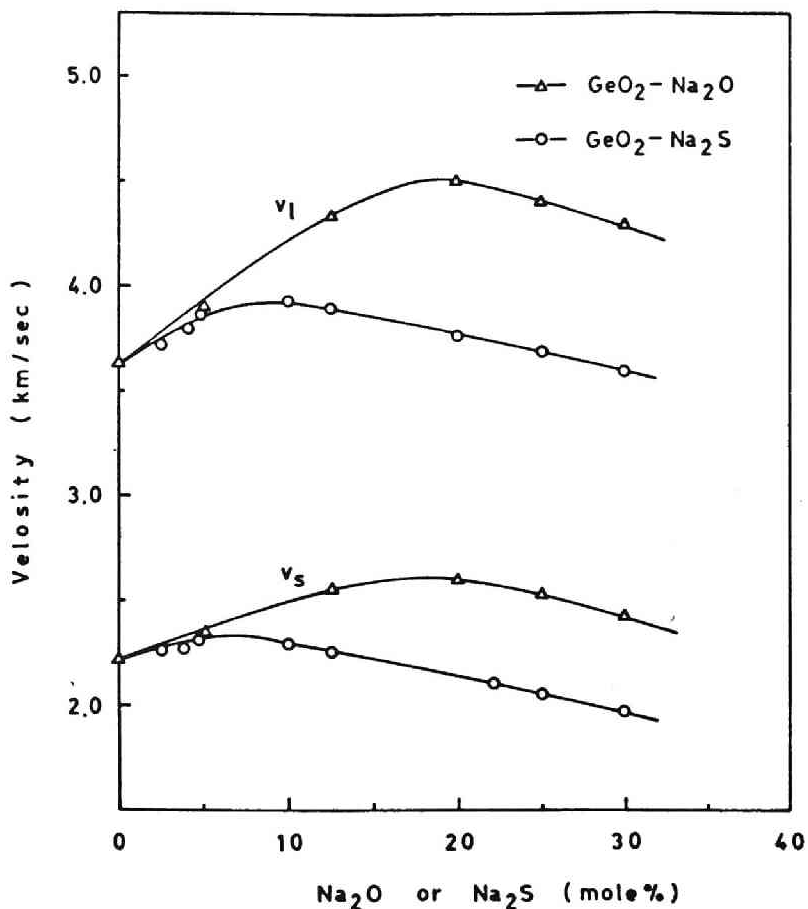


図3.3 GeO₂-Na₂O系およびGeO₂-Na₂S系ガラスの伝播速度とアルカリ濃度との関係

極大値をとるアルカリ濃度は、GeO₂-Na₂O系ガラスでは約17モル%，GeO₂-Na₂S系ガラスでは7～8モル%であり，密度の場合と同様，GeO₂-Na₂S系ガラスの方が低アルカリ濃度側に寄っている。

体積弾性率とアルカリ濃度との関係を図3.4に，また，ヤ

ング率および剛性率のアルカリ濃度による変化を図3・5および図3・6に示す。これらの弾性定数のアルカリ濃度による変化は、すべて密度の場合と同じ傾向を示すことがわかる。一方、ポアソン比のアルカリ濃度変化は、図3・7に示したように、 $\text{GeO}_2\text{-Na}_2\text{O}$ 系のがラスも $\text{GeO}_2\text{-Na}_2\text{S}$ 系のがラスでも、アルカリ濃度が増加するとともに、ほぼ単調に増加する。

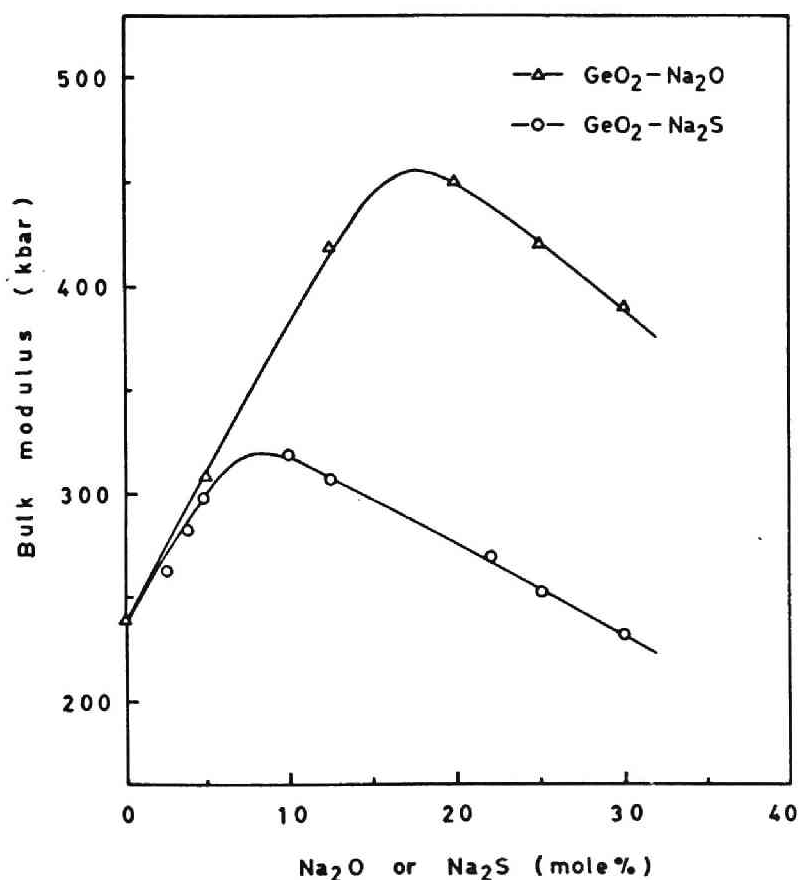


図3・4 $\text{GeO}_2\text{-Na}_2\text{O}$ 系および $\text{GeO}_2\text{-Na}_2\text{S}$ 系ガラスの体積弾性率とアルカリ濃度との関係

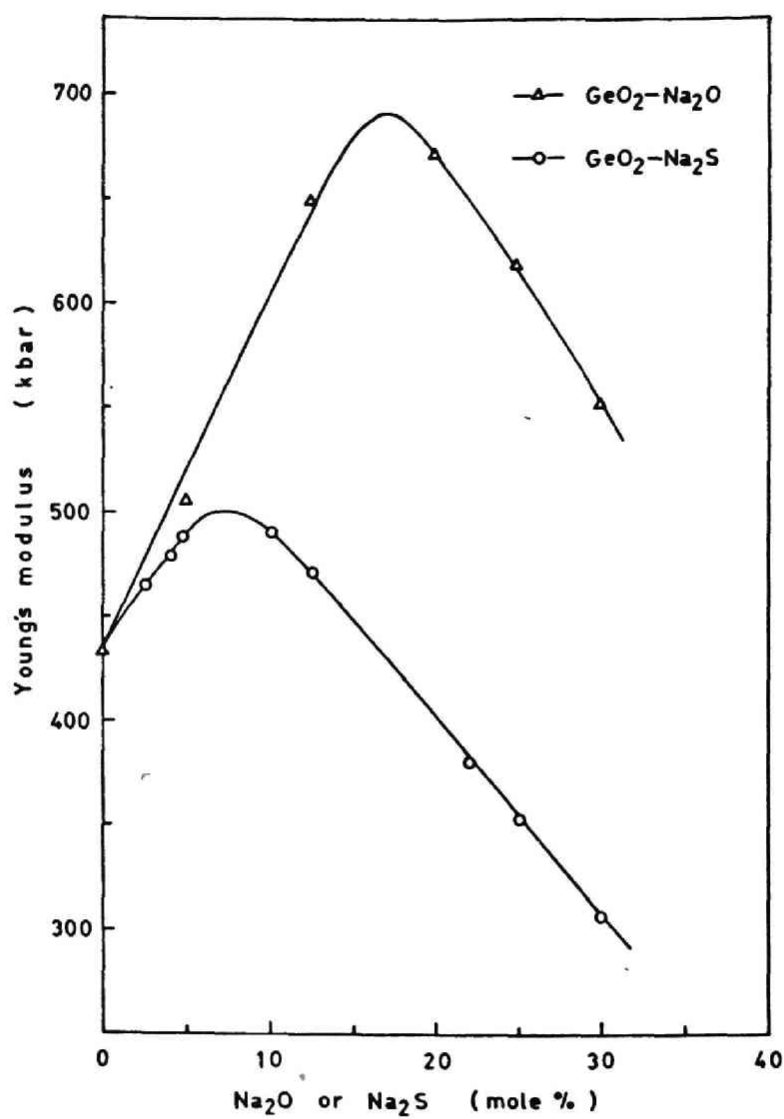


図3.5 $\text{GeO}_2\text{-Na}_2\text{O}$ 系および $\text{GeO}_2\text{-Na}_2\text{S}$ 系ガラスのヤング率とアルカリ濃度との関係

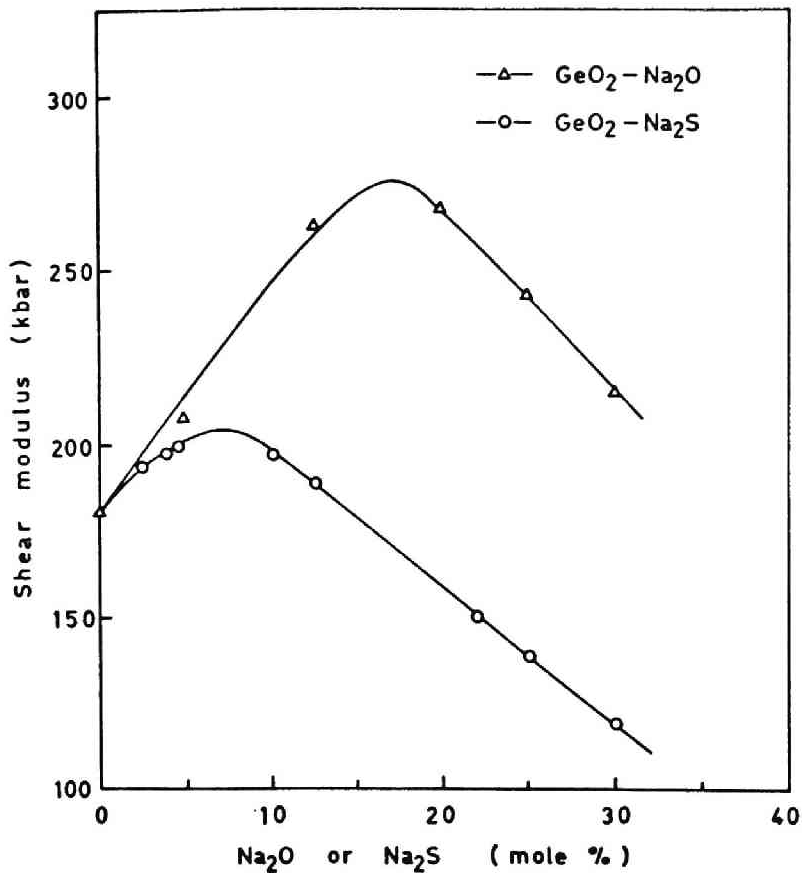


図3-6 GeO_2 - Na_2O 系および GeO_2 - Na_2S 系ガラスの剛性率とアルカリ濃度との関係

3.4 硬 度

ガラスの硬度が負荷応力による圧縮に基づくものか、塑性流動を伴う変形によるものであるかについては、いまだ明確にされていない。しかしながら、硬度は弾性定数と同じく物質の構造、特に原子間の結合の強さやその様式に密接に関

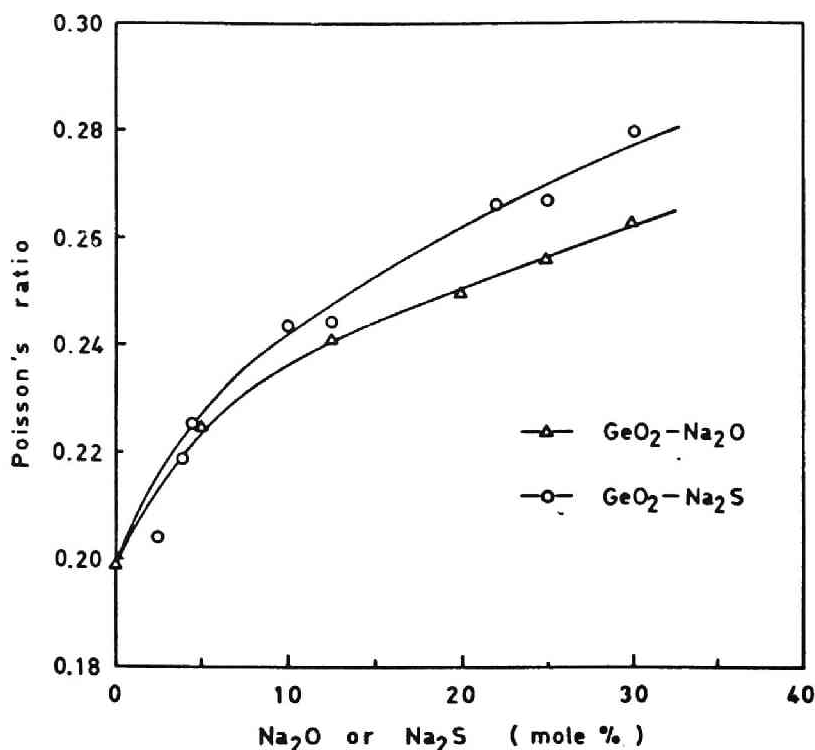


図3-7 $\text{GeO}_2\text{-Na}_2\text{O}$ 系および $\text{GeO}_2\text{-Na}_2\text{S}$ 系ガラスのポアソン比とアルカリ濃度との関係

係するものである。従って、 $\text{GeO}_2\text{-Na}_2\text{S}$ 系ガラスの構造が $\text{GeO}_2\text{-Na}_2\text{O}$ 系ガラスのそれと本質的に異なる場合には、その硬度にも影響が現われることが期待できる。

3.4.1 硬度測定法

ガラスの硬度測定には、島津微小硬度計M形を用いた。測定条件は、室温で、負荷荷重 200g、負荷時間 10 秒である。弾性率測定に用いた試料について 5 回圧痕の大きさの測定を

行ない、それらの平均値から換算表を用いてビッカースカタサ (Vickers hardness number) : H を求めた。

3.4.2 硬度測定結果

各組成の試料ガラスの硬度 (ビッカースカタサ) とガラス中のアルカリ濃度との関係を図 3.8 に示す。GeO₂-Na₂O 系

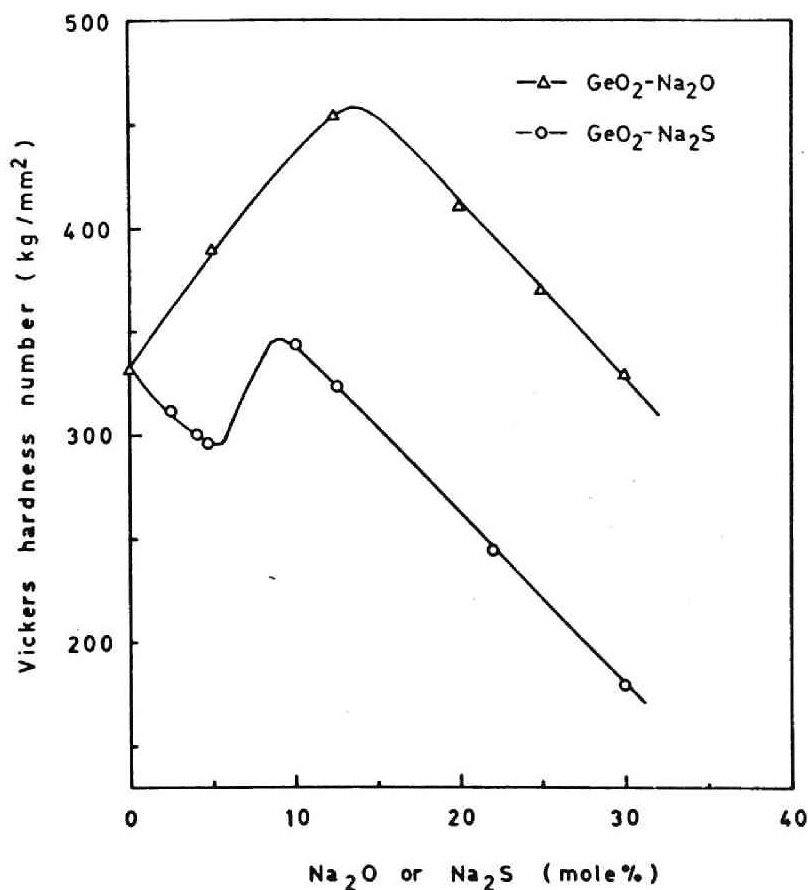
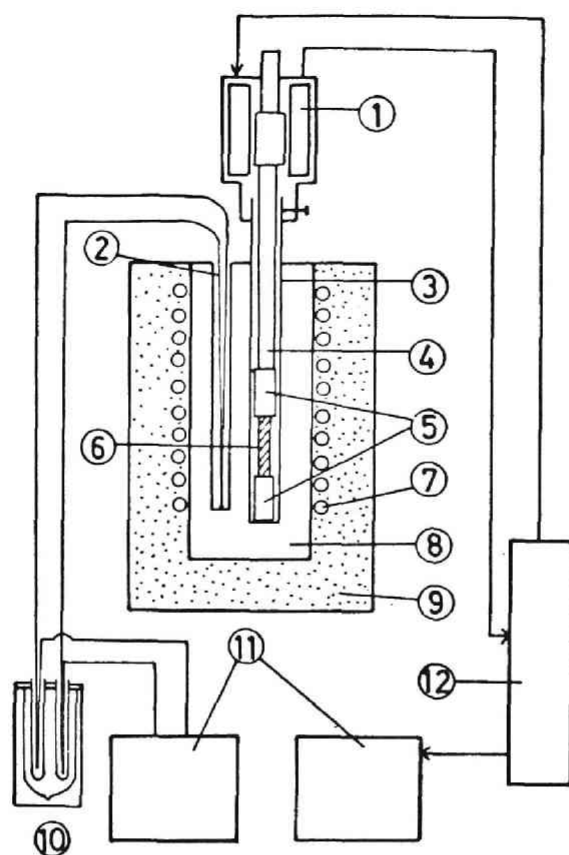


図3.8 GeO₂-Na₂O系および GeO₂-Na₂S系ガラスの硬度とアルカリ濃度との関係

ガラスの硬度はアルカリ濃度とともに増大し、 Na_2O が約15モル%において極大をとり、ついで単調に減少することがわかる。また、 $\text{GeO}_2\text{-Na}_2\text{S}$ 系ガラスでは、 GeO_2 ガラスに Na_2S を少量添加するとその硬度は減少し、 Na_2S が4~5モル%で極小となったのち、逆に Na_2S の濃度とともに増大し、 Na_2S 7~8モル%で極大となり、その後アルカリ濃度とともに減少することが認められる。 $\text{GeO}_2\text{-Na}_2\text{O}$ 系および $\text{GeO}_2\text{-Na}_2\text{S}$ 系ガラスにおける硬度が極大値を示すそれぞれのアルカリ濃度は、3・2・2の密度(図3・1)や3・2・2の体積弾性率(図3・4)などの場合にみられる極大値をとるアルカリ濃度とほぼ一致している。また、一般に $\text{GeO}_2\text{-Na}_2\text{S}$ 系ガラスの方が $\text{GeO}_2\text{-Na}_2\text{O}$ 系ガラスより、同じアルカリ濃度においてその硬度は小さい。

3・5 熱膨脹係数およびガラス転移温度

熱膨脹係数は体積弾性率や比熱と密接に関係し、さらに、固体を構成する原子間のポテンシャル・エネルギー曲線の形状(曲線の対称性の度合、凹みの深さ)に関する情報を提供する重要な物性である。これに対し、ガラス転移温度： T_g および屈伏点： T_d は粘弾性体を最も特徴づける性質であって、実験的には体積～温度曲線の屈曲点として求まるが、ガラスの粘性流動、流動単位、結合の強さに重要な情報を与える。



- 1 Linear displacement transducer
- 2 Thermo-couple
- 3 Fused silica tube
- 4 Fused silica rod
- 5 Fused silica spacer
- 6 Sample
- 7 Heater
- 8 Copper
- 9 Bricks
- 10 Cold junction
- 11 Recorder
- 12 Transducer amplifier indicator

图3-9 示差热膨胀测定装置

3.5.1 熱膨脹測定法

測定試料は、各組成の熔融物から引き上げて作製した直径 3 ~ 5 mm の棒状試料を長さ 2.5 ~ 3.0 cm に切断したものである。

測定には示差熱膨脹測定を用いた。その解説図を測定に使用したタングステン炉とともに図3.9に示す。この方法によると、約±2%の誤差内で熱膨脹係数を求めることができる。昇温速度は約 $4^{\circ}\text{C}/\text{min}$ で、室温から 550°C までの温度範囲で測定した。

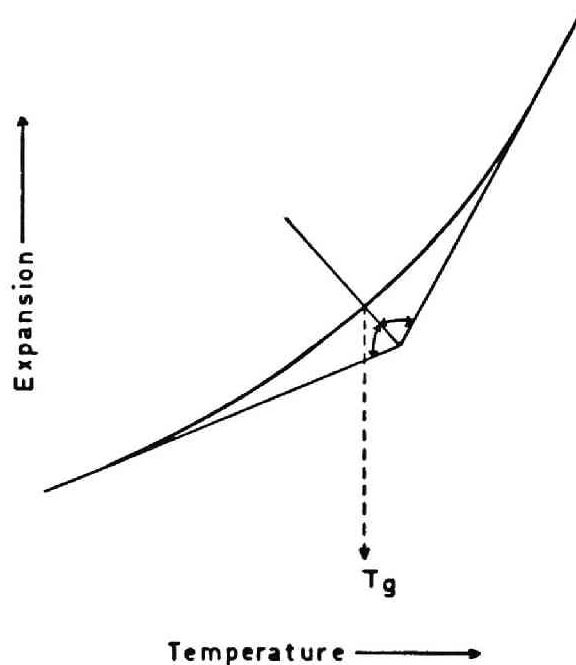


図3.10 ガラス転移温度の決定法

熱膨脹係数は、温度～伸び曲線における屈曲点（ガラス転移温度付近）までの直線部分の傾きから求めた。

ガラス転移温度は、温度～伸び曲線から図3・10に示すように、接線ⅠとⅡとがつくる角の二等分線を用いることにより求めた。

なお、熱膨脹係数、ガラス転移温度、屈伏点は急冷試料を用いて測定した場合も、徐冷試料を用いて測定した場合もほとんど差がないことが知られているため、本実験では急冷ガラスのみを使用した。

3・5・2 熱膨脹測定結果

各組成の試料ガラスの熱膨脹係数： α ，ガラス転移温度： T_g および屈伏点： T_d の測定結果を表3・5に示した。試料ガラスの熱膨脹係数とガラス中のアルカリ濃度との関係は、図3・11に示す通りであって、 GeO_2-Na_2S 系ガラスの方が、 GeO_2-Na_2O 系ガラスより同じ組成において、その熱膨脹係数が大きいことがわかる。また、 GeO_2-Na_2O 系ガラスおよび GeO_2-Na_2S 系ガラスともにアルカリ濃度が約7モル%以上になると、熱膨脹係数は濃度とともに増大するが、 GeO_2-Na_2O 系ガラスでは、 Na_2O が6～7モル%に屈曲点があり、また GeO_2-Na_2S 系ガラスでは、 Na_2S が2～3モル%および6～7モル%にそれぞれ屈曲点がある。この屈曲点を示す Na_2S の濃度6～7モル%は、3・2・2の密度（図3・1）、3・3・2の体積弾性率（図3・4）などの場合に認められる極大値をとる Na_2S の濃度と一致している。

試料ガラスのガラス転移温度： T_g および屈伏点 T_d の測定結果のアルカリ濃度変化は、図 3・12 の通りであって、 $GeO_2 - Na_2O$ 系ガラスでは、ガラス転移温度はアルカリ濃度の増加とともに上昇し、17~18 モル%で極大をとり、ついで単調に下降することがわかる。また、同じ傾向は $GeO_2 - Na_2S$

表3・5 $GeO_2 - Na_2O$ 系および $GeO_2 - Na_2S$ 系ガラスの
熱膨張係数： α ，ガラス転移温度： T_g ，および
屈伏点： T_d

Sample number	Thermal expansion coefficient $\alpha \times 10^6 (mm/mm^\circ C)$	Transition temperature $T_g (^\circ C)$	Deformation temperature $T_d (^\circ C)$
1	7.46	—	565
2	7.36	418	438
3	8.96	480	494
4	11.35	484	507
5	13.10	452	475
6	14.77	414	431
7	9.71	337	346
8	9.51	354	375
9	9.42	375	388
10	9.89	410	430
11	11.17	402	427
12	15.56	360	380
13	17.46	352	382
14	19.24	326	342
15	—	—	—

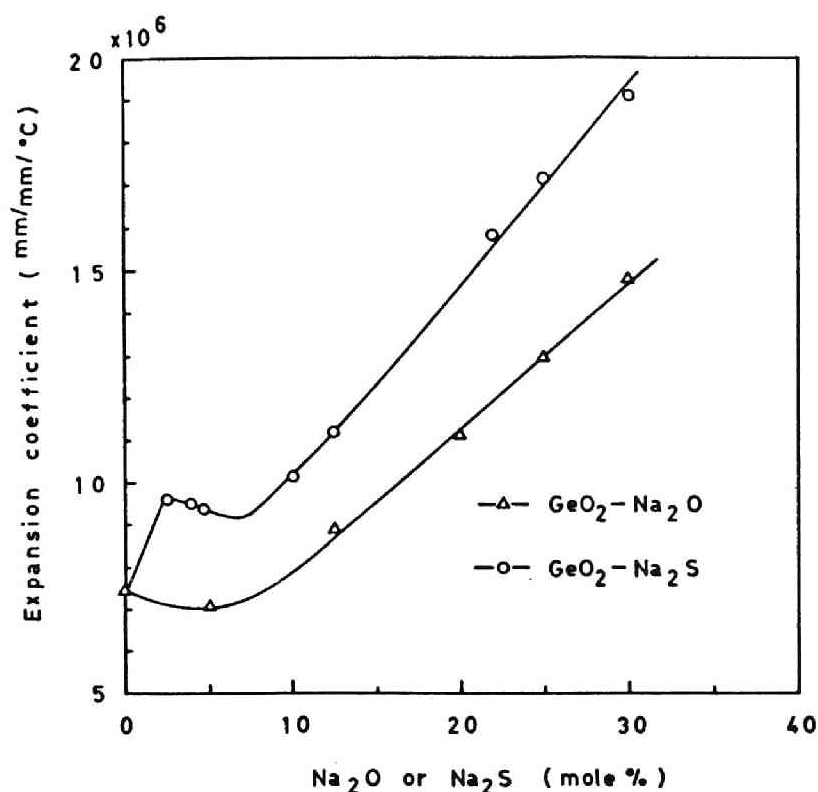


図3・11 $\text{GeO}_2\text{-Na}_2\text{O}$ 系および $\text{GeO}_2\text{-Na}_2\text{S}$ 系ガラスの熱膨脹係数とアルカリ濃度との関係

系ガラスにおいても認められるが、極大を示すアルカリ濃度は6~7モル%と、 $\text{GeO}_2\text{-Na}_2\text{O}$ 系ガラスにくらべて $\text{GeO}_2\text{-Na}_2\text{S}$ 系ガラスでは低アルカリ濃度側に寄っている。

ガラスの屈伏点とアルカリ濃度との間には、ガラス転移温度の場合とまったく同じ傾向が認められる。なお、 T_d と T_g との間には $T_d - T_g \cong 20(^{\circ}\text{C})$ の関係が認められる。

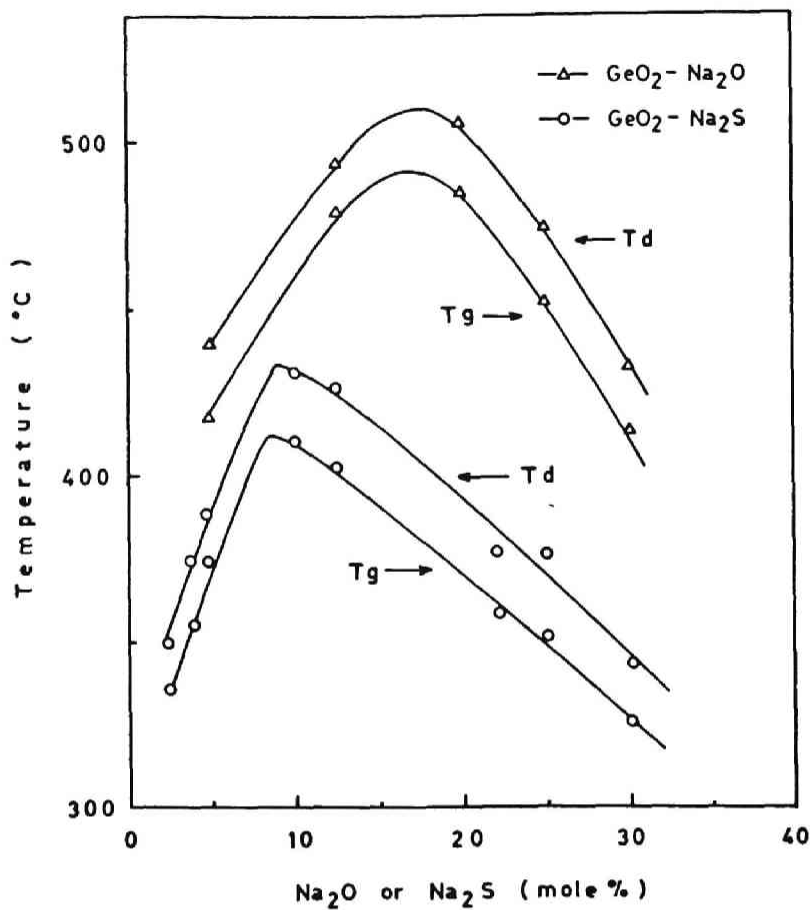


図3-12. GeO₂-Na₂O系およびGeO₂-Na₂S系ガラスのガラス転移温度: T_gおよび屈伏点: T_dとアルカリ濃度との関係

3.6 赤外線吸収スペクトル

赤外線吸収スペクトルは、物質の構造すなわち原子配列、結合の様式および原子のエネルギー状態などを調べるために

しばしば用いられてきた。ガラスの分野においても，ケイ酸塩ガラス³⁾，ホウ酸塩ガラス⁴⁾，ゲルマン酸塩ガラス⁵⁾，カルコゲナイドガラス⁶⁾などについて数多くの測定が行なわれている。従って， $\text{GeO}_2\text{-Na}_2\text{S}$ 系ガラスの赤外線吸収スペクトルの測定から，その構造，特に Na_2S としてガラス中に導入したイオウが，ガラス構造中でどのような位置を占めるかを検討することができると思われる。なお， $\text{GeO}_2\text{-R}_2\text{O}$ ($\text{R} = \text{Li}, \text{Na}, \text{K}, \text{Rb}, \text{Cs}$) 系ガラスの赤外線吸収スペクトルは，Murthyら⁵⁾によって詳細に調べられている。

3.6.1 赤外線吸収測定法および吸収曲線の波形解析

調製した $\text{GeO}_2\text{-Na}_2\text{O}$ 系， $\text{GeO}_2\text{-Na}_2\text{S}$ 系ガラスおよび GeS_2 ガラスをメノウの乳ばち中で細かくすりつぶしたのち，Nujol 法で Perkin Elmer 521 型回折格子赤外分光光度計を用い， $250 \sim 4,000 \text{ cm}^{-1}$ の波数域について赤外線吸収スペクトルを測定した。

測定した吸収曲線を，それを構成する数個の吸収帯に分離解析するために，各吸収帯の吸光度 (Absorbance) がエネルギーに対してガウス分布をすると仮定して，Du pont 310 型波形解析器 (curve resolver) を用い， $280 \sim 1,100 \text{ cm}^{-1}$ の波数域の吸収を分離し，吸収帯のピーク位置とその強度とを決定した。

なお，赤外線吸収スペクトルの吸収帯の幅を支配する因子には，(a) 自然幅，(b) ドップラー効果に伴う幅，(c) 衝突による幅などが考えられており⁷⁾，これらのうち，

(a) と (c) はロレンツ関数であり, (b) はガウス関数
となるといわれている。しかし, 吸収帯の形状は主として
(c) により決まるため, 理論的にはロレンツ関数に近くな
るはずであるが, 実際の吸収帯は図 3.13 に示すような左右対

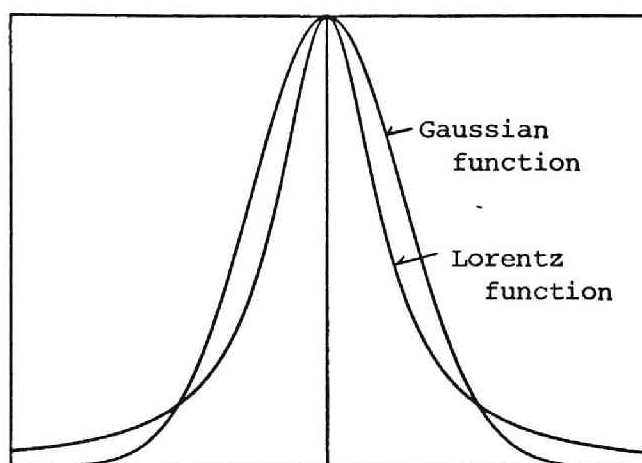


図3.13. ガウス関数とロレンツ関数

称のロレンツ型またはガウス型で表わされる場合は極めて少
なく, これらの混合型や変形型あるいは頭のかぶれた幅広い
曲線となることが多い。そこで, 理論的にはロレンツ型であ
るにもかかわらず, ほとんどの場合簡単のために実験結果を
ガウス型として解析することが行なわれている。本実験でガ
ウス型を用いたのはこのためである。

3.6.2 赤外線吸収スペクトル測定結果

GeO_2 ガラスについて測定した赤外線吸収スペクトルと波

形解析器によって分離することにより得られた分離吸収帯とを図3・14に示す。この図から、 GeO_2 ガラスには Ge-O-Ge 結合の伸縮振動によると考えられている 863 cm^{-1} の強い吸収帯に加えて、 997 , 809 , 577 , 483 および 295 cm^{-1} に吸収帯が存在することがわかる。

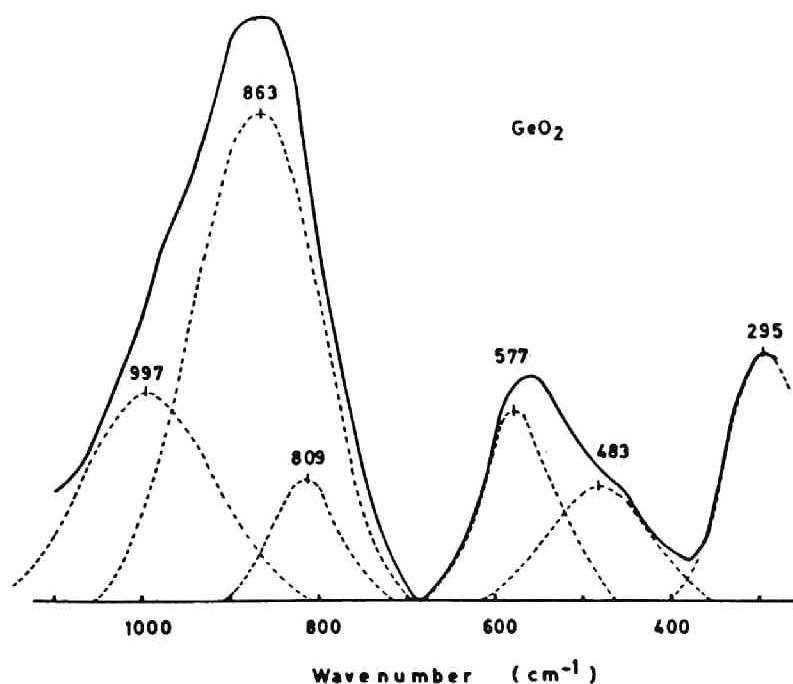


図3・14 GeO_2 ガラスの赤外線吸収スペクトルとその分離吸収帯

$\text{GeO}_2\text{-Na}_2\text{O}$ 系ガラスの赤外線吸収スペクトルとその分離吸収帯とを図3・15 (a), (b), (c), (d) に示す。

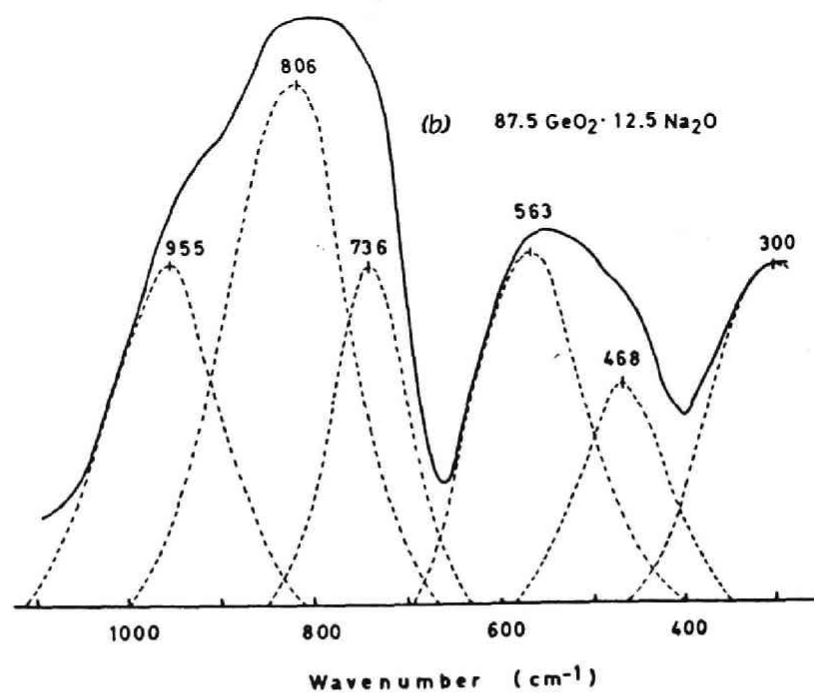
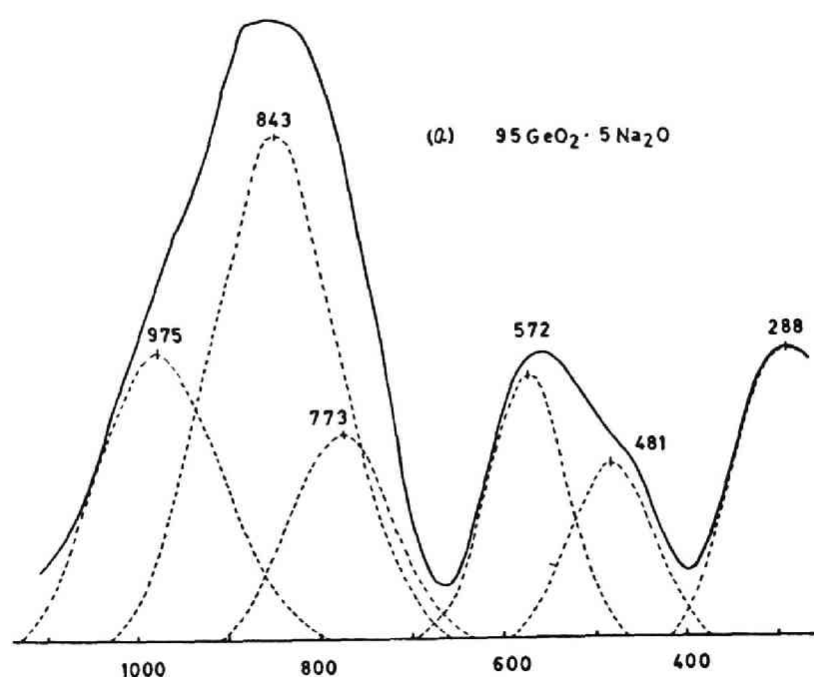


図3-15 (a), (b) $\text{GeO}_2\text{-Na}_2\text{O}$ 系ガラスの赤外線吸収スペクトルとその分離吸収帯

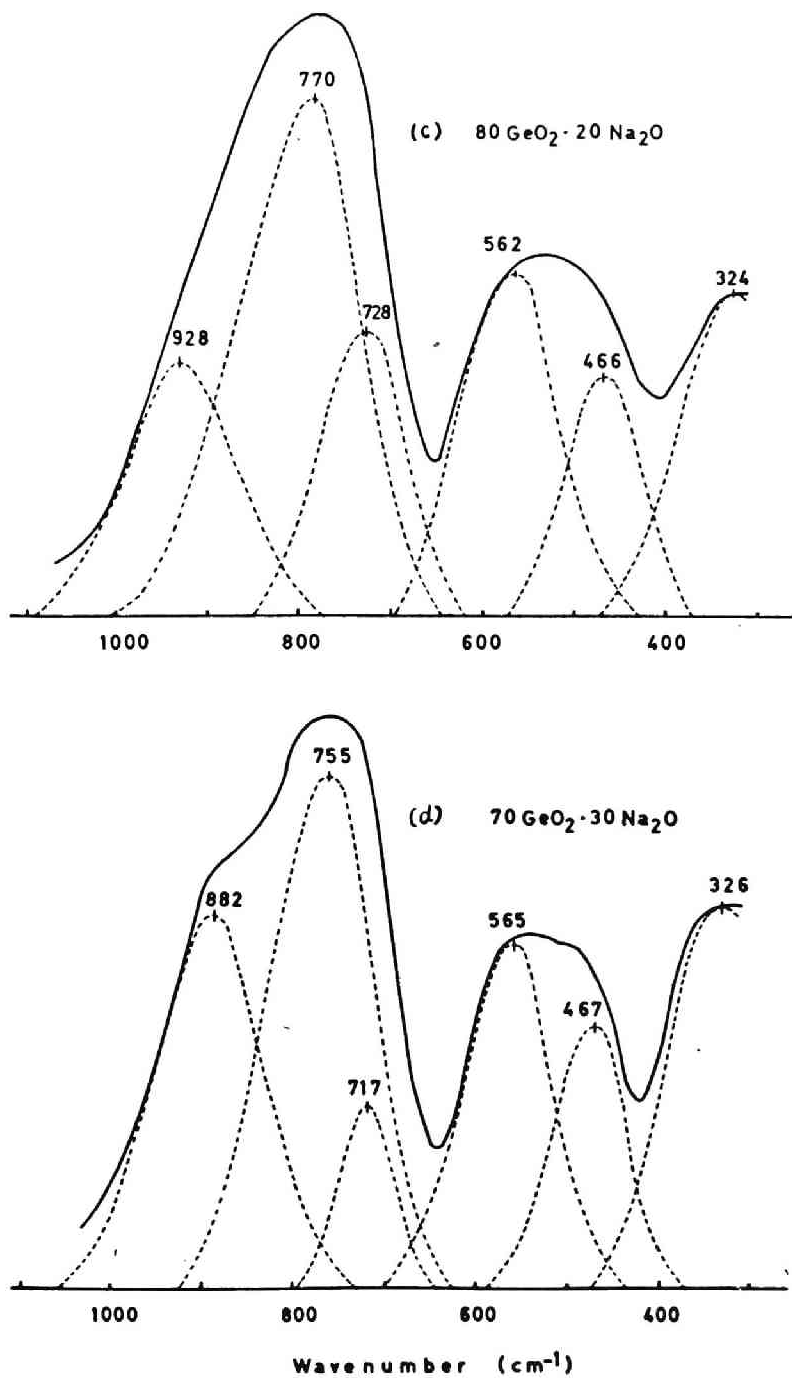


図3・15 (c), (d) GeO₂-Na₂O系ガラスの赤外線吸収スペクトルともの
分離吸収帯

これらの図には, GeO_2 ガラスの赤外吸収スペクトルとその分離吸収帯のすべてが現われていることがわかるが, Murthy らの結果⁵⁾と同じく 300 cm^{-1} 付近の吸収帯を除いては, アルカリ濃度の増加とともに徐々に低波数側に移動している。しかし, 吸収帯の強度は GeO_2 ガラスの場合とほとんど同じである。

GeS_2 ガラスの赤外線吸収スペクトルとその分離吸収帯を図3-16に示す。強い吸収帯が 816 cm^{-1} と 373 cm^{-1} に, ま

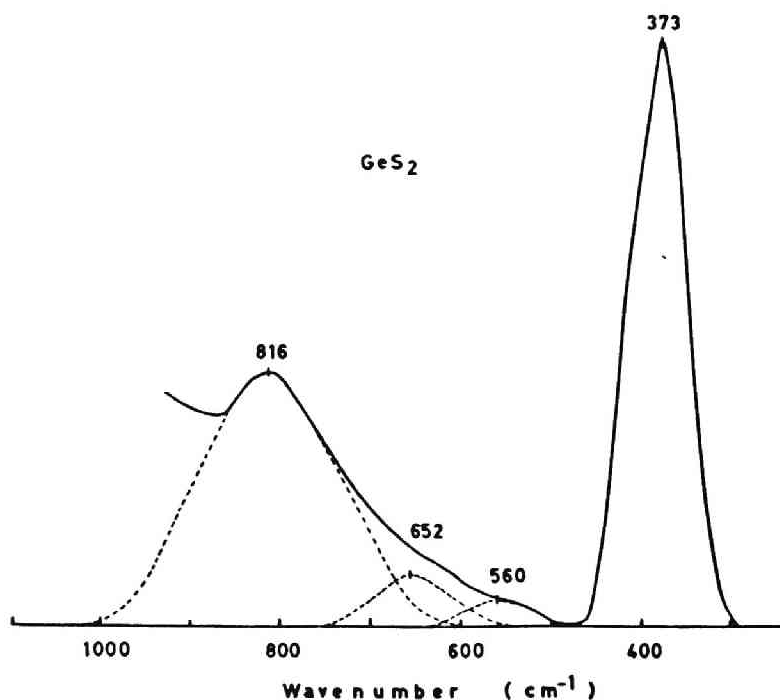


図3-16. GeS_2 ガラスの赤外線吸収スペクトルとその分離吸収帯

に、弱い吸収帯が 652 cm^{-1} と 560 cm^{-1} に認められる。

$\text{GeO}_2\text{-Na}_2\text{S}$ 系ガラスの赤外線吸収スペクトルとその分離吸収帯を図3・17 (a), (b), (c), (d), (e) に示す。

これらの図から、 $\text{GeO}_2\text{-Na}_2\text{O}$ 系ガラスに認められた6個の吸収帯が、 $\text{GeO}_2\text{-Na}_2\text{S}$ 系ガラスにおいてもすべて認められることがわかる。しかし、 $\text{GeO}_2\text{-Na}_2\text{S}$ 系ガラスでは、これらの吸収帯以外に、 GeS_2 ガラスに認められた Ge-S-Ge 結合によると考えられる吸収帯が Na_2S 濃度の増加とともに

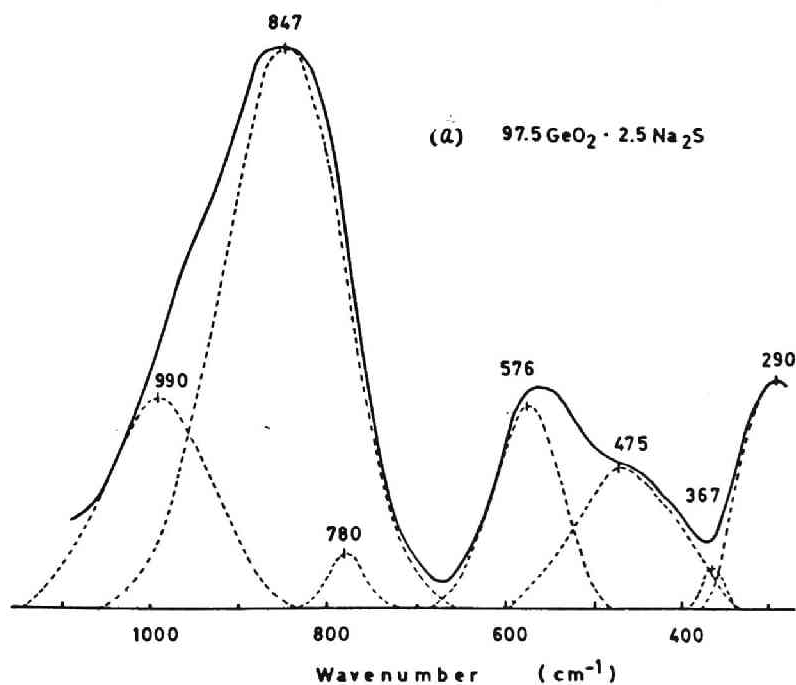


図3・17 (a) $\text{GeO}_2\text{-Na}_2\text{S}$ 系ガラスの赤外線吸収スペクトルとその分離吸収帯

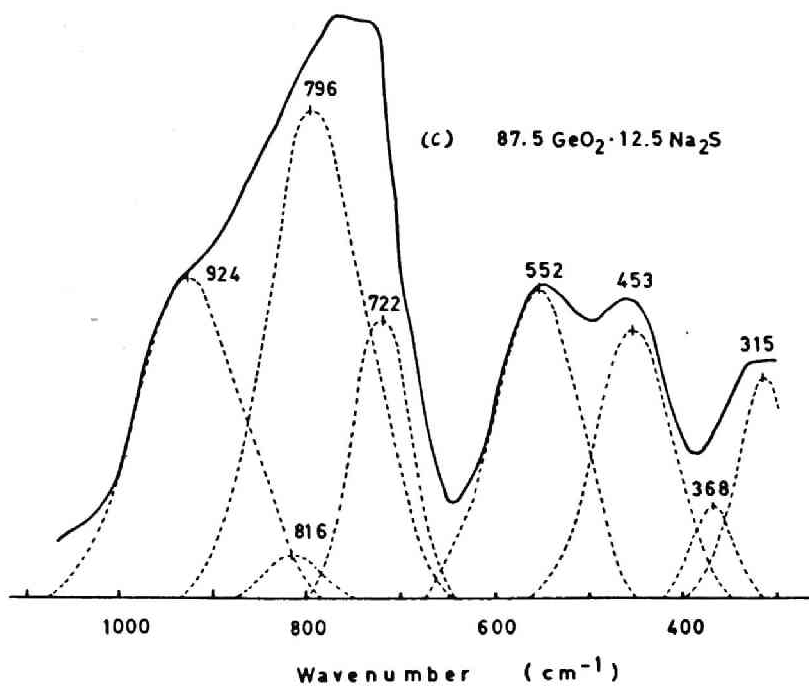
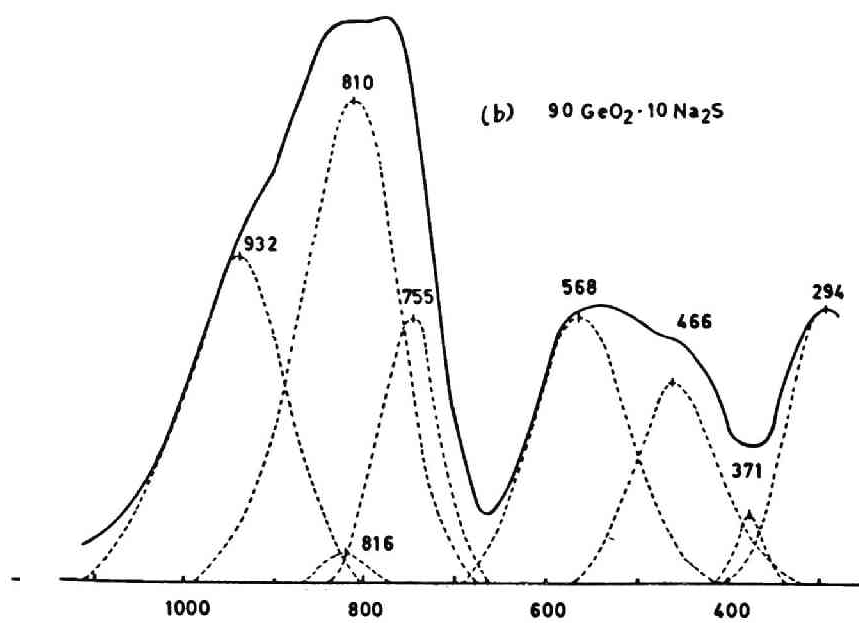


図3・17 (b). (c) $\text{GeO}_2\text{-Na}_2\text{S}$ 系ガラスの赤外線吸収スペクトルと
その分離吸収帯

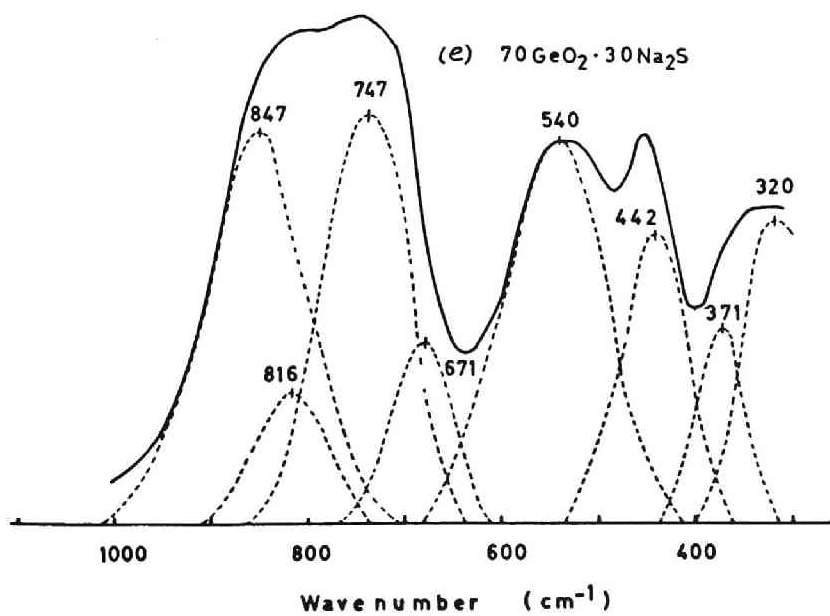
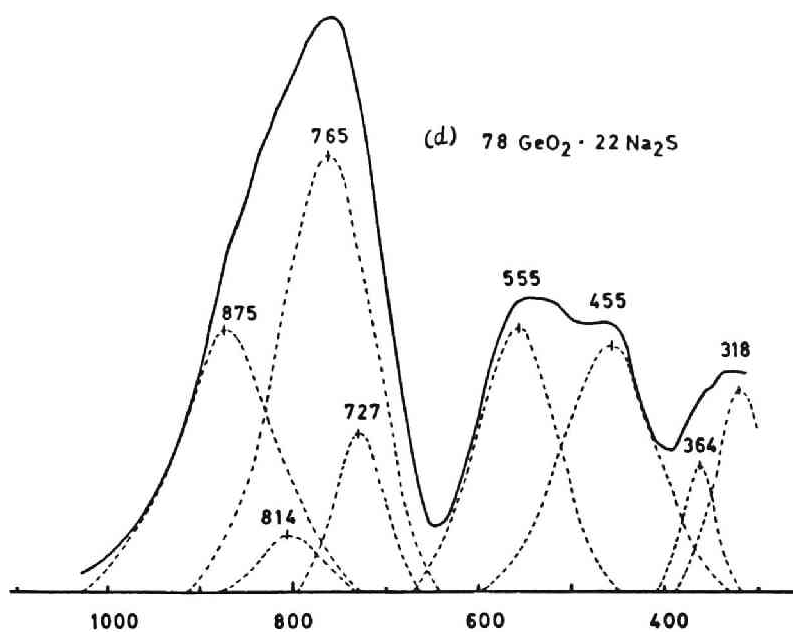


図3-17 (d), (e) $\text{GeO}_2\text{-Na}_2\text{S}$ 系ガラスの赤外線吸収スペクトルと
その分離吸収帯

表3.6 GeO_2 - Na_2O 系および GeO_2 - Na_2S 系ガラスの分離吸収帯の波数

Composition (mole %)				Wavenumber (cm^{-1})							
GeO_2	Na_2O	Na_2S	GeS_2								
100				997 m	863 s	809 w	577 m	483 w	295 m		
95	5			975 m	843 s	773 m	572 m	481 m	288 m		
87.5	12.5			955 m	806 s	736 m	563 m	468 m	300 m		
80	20			928 m	770 s	728 m	562 m	466 m	324 m		
70	30			882 m	755 s	717 w	565 m	467 m	326 m		
			100	816 m	652 w	560 w	373 s				
97.5		2.5		990 m	847 s	780 w	576 m	475 m	367 w	290 m	
90		10		932 m	816 w	810 s	755 m	568 m	466 m	371 w	294 m
87.5		12.5		924 m	816 w	796 s	722 m	552 m	453 m	368 w	315 m
78		22		875 m	814 w	765 s	727 w	555 m	455 m	364 m	318 m
70		30		847 m	816 w	747 s	671 w	540 m	442 m	371 m	320 m

s = strong

m = medium

w = weak

370 cm^{-1} 付近に現われはじめ, さらに Na_2S の濃度が増大すると, 815 cm^{-1} 付近にも吸収帯が観察されるようになる。

表 3.6 に GeO_2 ガラス, $\text{GeO}_2\text{-Na}_2\text{O}$ 系ガラス, GeS_2 ガラスおよび $\text{GeO}_2\text{-Na}_2\text{S}$ 系ガラスの分離吸収帯の波数を比較のために示した。

3.7 考 察

3.7.1 ガラスの原子容とガラス中のイオウの結合様式

酸素にくらべ, イオウはそのイオン半径あるいは共有結合半径が大きいために, ガラス中の酸素にイオウを置換することによってガラス中の体積は増大する。その増大の程度は, 両者のイオン半径および共有結合半径の比が表 3.7 のように異なるために, ガラス中でどのような結合様式をとるかによって異なる。

表 3.7 酸素およびイオウのイオン半径および共有結合半径とその比

	Ionic radius	Covalent radius
S	1.84 (\AA)	1.04 (\AA)
O	1.40	0.66
S/O	1.314	1.576

いま、体積の増大の程度は酸素とイオウがともにイオン結合をしていると考えた場合にはイオン半径比 ($r_{s^{2-}}/r_{o^{2-}}$) または体積比 ($V_{s^{2-}}/V_{o^{2-}}$) に、また、ともに共有結合をしていると考えた場合には共有結合半径比 ($r_{s^{2-}}/r_{o^{2-}}$) または体積比 ($V_{s^{2-}}/V_{o^{2-}}$) に比例する。従って、 GeO_2-Na_2O 系ガラスの Na_2O を Na_2S により置換した場合の平均原子容の変化 (V_s/V_o) は、($V_{s^{2-}}/V_{o^{2-}}$) または ($V_{s^{2-}}/V_{o^{2-}}$) とイオウ含有量から求めることができる。このようにして計算した結果を表 3.8 に計算値 I, II として示したが、これより、イオン結合の場合にくらべ共有結合の場合の体積増加が著しいことがわかる。

一方、イオウは酸素にくらべて表 3.9 のように電気陰性度が低いため、共有結合性が大きいが、結合する陽イオンの種類によってイオン結合性の程度は異なる。すなわち、架橋結合位置と非架橋結合位置ではその割合は異なるといえる。そこで、表 3.9 に示された酸素、イオウ、ゲルマニウム、ナトリウムの電気陰性度をもとにして結合のイオン性を求めると、 $Na-O$ 結合では約 80%、 $Na-S$ 結合および $Ge-O$ 結合では約 50%、 $Ge-S$ 結合では約 10% となる。従って、非架橋結合酸素にイオウを置換する場合のガラスの平均原子容の変化は、 $(0.5 V_{s^{2-}} + 0.5 V_{s^{2-}}) / (0.8 V_{o^{2-}} + 0.2 V_{o^{2-}})$ に、また架橋結合酸素にイオウを置換する場合の変化は、 $(0.5 V_{s^{2-}} + 0.9 V_{s^{2-}}) / (0.5 V_{o^{2-}} + 0.5 V_{o^{2-}})$ に比例すると考えられる。

このような体積変化を前述の ($V_{s^{2-}}/V_{o^{2-}}$) と ($V_{s^{2-}}/$

表3.8 GeO_2 - Na_2O 系ガラスと GeO_2 - Na_2S 系ガラスとの平均原子径の比較

GeO ₂ (mole%)	Na ₂ O Na ₂ S (mole%)	(Vs/Vo) calculated				(Vs/Vo) experi- mental
		I pure ionic	II pure covalent	III non-bridging position	IV bridging position	
100	0					
97.5	2.5	1.011	1.024	1.020	1.023	1.018
96	4	1.017	1.037	1.031	1.035	1.033
95.5	4.5	1.020	1.044	1.037	1.042	1.045
90	10	1.040	1.089	1.074	1.084	1.077
87.5	12.5	1.052	1.117	1.098	1.111	1.110
78	22	1.096	1.214	1.179	1.202	1.229
75	25	1.109	1.243	1.203	1.230	1.243
70	30	1.131	1.291	1.243	1.275	1.267

表3.9 各種原子の電気陰性度

	Electronegativity
O	3.5
S	2.5
Ge	1.8
Na	0.9

$V_{O^{++}}$ から求めるには、 $(V_{O^{++}}/V_{O^{--}})$ に相当する値、すなわち、ガラス構造中の酸素をイオン結合から共有結合に変えた場合に生じるガラス全体としての体積変化を知る必要がある。

一般に、陰イオンになりやすい元素の共有結合半径は、そのイオン半径にくらべて小さいが、陽イオンになりやすい元素では逆に大きくなる。その例を表3.10に示す。この表の値をもとに、二つの元素間の結合間隔を求めると、その結合がイオン結合から共有結合に移っても結合間隔はあまり変化しないことがわかる。すなわち、Ge-O結合をイオン結合と考えた際の原子間距離は 1.90 \AA であるが、共有結合の場合もほぼ同じ 1.88 \AA となり、結合様式が変わってもゲルマニウムイオンのまわりの酸素配位数が変わらない場合には、ガラスの体積にはほとんど変化がないといえる。そこで、ここでは

表3.10 各種原子のイオン半径と共有結合半径

	Ionic radius	Covalent radius
O	1.40 (Å)	0.66 (Å)
Cl	1.81	0.99
Br	1.96	1.11
Mg	0.66	1.40
Al	0.51	1.26
Si	0.40	1.17
Ge	0.50	1.22

($V_{O^{++}}/V_{O^{--}}$) の値を 1 と考え、架橋位置および非架橋位置にある酸素をイオウで置換した場合に生じる平均原子容の増加をイオン結合性の変化を考慮して計算した。その結果を表 3.8 に計算値Ⅲ, IV として示すが、これよりイオウが架橋位置に入った方が平均原子容の増加がわずかに大きいことがわかる。一方、ガラスの密度と組成から求めた実験値をこれらの値と比較してみると、架橋位置に入った場合の計算値に近い値を示すことから、ガラス中でイオウは非架橋結合位置のみに存在していないことが推察される。

3.7.2 赤外線吸収スペクトルとガラス中のイオウの結合様式

GeO_2-Na_2S 系および GeO_2-Na_2O 系ガラスの分離吸収帯のうち、 $Ge-O-Ge$ 結合の伸縮振動による 860 cm^{-1} 付近

の吸収帯および Ge-S-Ge 結合による 815 cm^{-1} および 370 cm^{-1} 付近の吸収帯の位置と各々の強度とをアルカリ濃度の関数として図 3.18 に示した。この図において、印の大きさは吸収帯の相対的強度を表わしている。

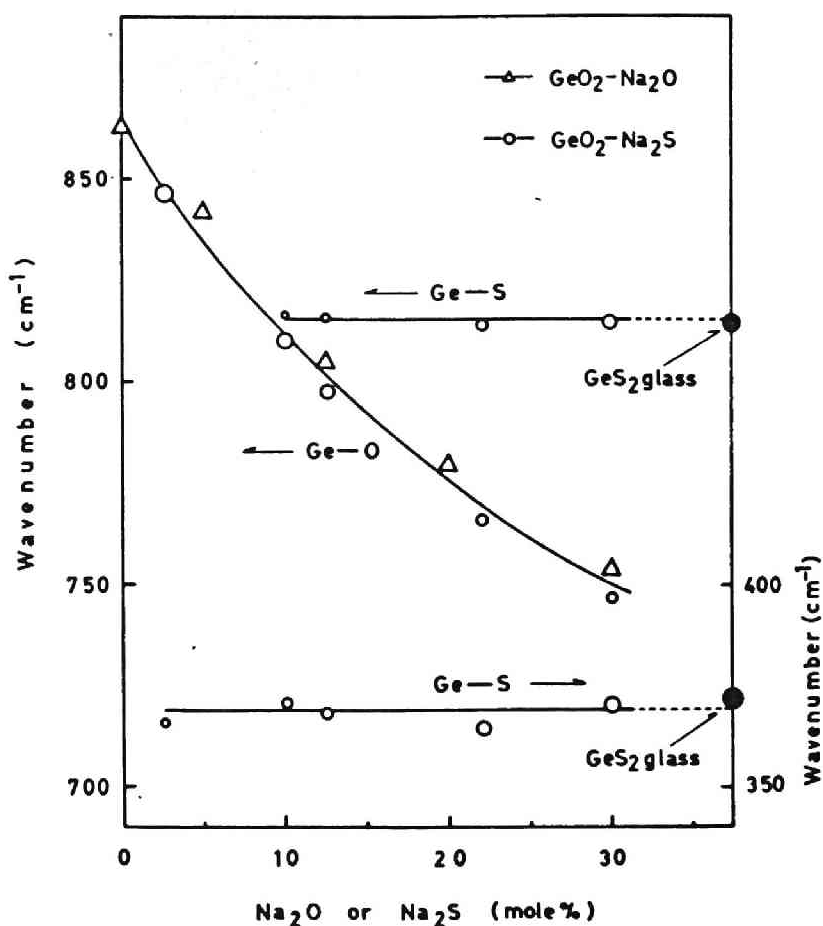


図 3.18 Ge-O 結合および Ge-S 結合による吸収帯の位置および強度とアルカリ濃度との関係

Murthyら⁵⁾により報告されているように、 $\text{GeO}_2\text{-Na}_2\text{O}$ 系ガラス中ではアルカリ濃度の増加とともに 860 cm^{-1} 付近の吸収帯は低波数側に移動しているが、さらに $\text{GeO}_2\text{-Na}_2\text{S}$ 系ガラスにおいても、アルカリ濃度が増加するとともに、 $\text{GeO}_2\text{-Na}_2\text{O}$ 系とほぼ同じ割合で低波数側に移動することがわかる。

一方、 $\text{GeO}_2\text{-Na}_2\text{S}$ 系ガラスにおいて観察される 370 cm^{-1} および 815 cm^{-1} 付近の Ge-S-Ge 結合による吸収は、アルカリ量に関係なく一定の波数のところに観察されるが、その強度は、 Ge-O-Ge 結合による吸収帯強度とは逆にアルカリ量の増加とともに徐々に増大する。この結果は、 $\text{GeS}_2\text{-Na}_2\text{S}$ 系ガラスの赤外線吸収スペクトルにおいて、 Ge-S-Ge 吸収帯が $\text{GeO}_2\text{-Na}_2\text{O}$ 系ガラスの Ge-O-Ge 吸収帯と同様にアルカリ量の増加とともに低波数側に移動するという今岡らの結果⁶⁾と対照的である。

また、 $\text{GeO}_2\text{-Na}_2\text{S}$ 系ガラスの赤外線吸収スペクトルの分離吸収帯の中には、土橋⁹⁾や田中¹⁰⁾らによって詳細に研究されている環状イオウ [S_8] や鎖状イオウ [$(\text{tS})_n$] 中の S-S 結合による吸収帯は認められなかった。

以上の結果から、 Na_2O のかわりに Na_2S をガラス中に導入すると、イオウは酸化物系ガラス中の架橋の位置に存在する酸素と選択的に置換し、いわゆる架橋イオウとして挙動するのではないかと推察される。

Murthyら⁵⁾は、アルカリゲルマン酸塩ガラス中で Ge-O-Ge 結合の伸縮振動による吸収帯がアルカリ量とともに長波

長側へ移動するのは、ゲルマニウムイオンがガラス中でアルカリ量に従い配位数を4から6に変えることによるためとしている。一方、今岡⁸⁾は $\text{GeS}_2\text{-Na}_2\text{S}$ 系ガラスにおいては、 Ge-S 結合の共有性からも、またイオン半径の関係からも、ゲルマニウムイオンの6配位化は考えられないとして、吸収帯のアルカリ濃度による移動は修飾イオンが入ることによる変化とみるべきであると述べている。

本研究において、 $\text{GeO}_2\text{-Na}_2\text{O}$ 系ガラス中の Na_2O を Na_2S に置換した場合、導入されたイオウはガラス中では架橋イオンとして挙動するらしいこと、前章で述べたように $\text{GeO}_2\text{-Na}_2\text{O}$ 系と $\text{GeO}_2\text{-Na}_2\text{S}$ 系ガラスでは、ゲルマニウムイオンの配位数に差があるにもかかわらず、両者の吸収帯の移動はほぼ同じであることなどが明らかになったが、これらの結果から考えて 860 cm^{-1} 付近の吸収帯の移動は、今岡の推察のように修飾イオンがガラス中に導入されることによって起るのであろう。

3.7.3 イオウと酸素の結合力の差と諸物性との関係

表3.4あるいは図3.4に示されているように、体積弾性率は Na_2O を Na_2S で置換することにより著しく減少する。この結果は、体積弾性率は化学結合力が強いものほど大きく、 Ge-O 結合と Ge-S 結合を比較した場合、前者の方が結合力が強いということから説明できる。

図3.19 に本実験で測定したガラスの体積弾性率と平均原子容との関係を示した。図3.19 には二酸化ゲルマニウムの

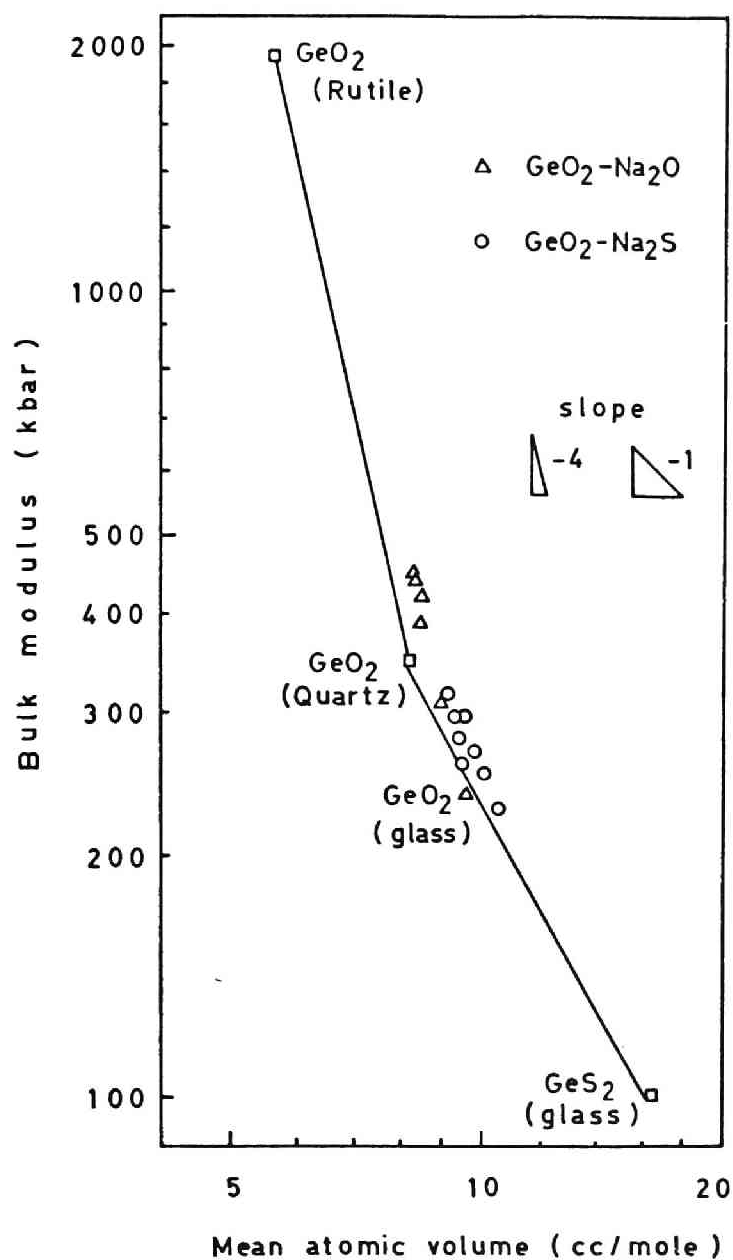


図3-19. $\text{GeO}_2\text{-Na}_2\text{O}$ 系および $\text{GeO}_2\text{-Na}_2\text{S}$ 系ガラスの
体積弾性率と平均原子容との関係

ゲルマニウムイオンが酸素 4 配位の石英型結晶（密度 = 4.703）と酸素 6 配位のルチル型結晶（密度 = 6.239）の値も比較のために示してある。

$\text{GeO}_2\text{-Na}_2\text{O}$ 系ガラスにおいては、 GeO_2 ガラスに Na_2O を加えてゆくと、その体積弾性率の平均原子容による変化は、酸素 4 配位構造をもつ石英型 GeO_2 結晶と酸素 6 配位構造をもつルチル型 GeO_2 結晶を結ぶ直線とほぼ平行である。いま、酸素 4 配位構造の GeO_2 と酸素 6 配位構造の GeO_2 を混合した場合の体積弾性率と体積との関係は両端を結ぶ線上にあると考えられるから、 Na_2O を加えた際の体積弾性率変化がこの直線と同様に変化することは、この系における体積弾性率の変化は主としてゲルマニウムイオンの配位数変化によるものと考えられる。

一方、石英型二酸化ゲルマニウム結晶、 GeO_2 ガラスおよび GeS_2 ガラスを比較すると、これらは -1.5 の傾きの直線上に存在することがわかるが、この変化はこれら各々の物質では短距離の規則性（*short range order*），すなわち、ゲルマニウムイオンの 4 配位構造にはほとんど違いはなく、ガラス化のための自由体積の増加および Ge-O 結合より結合距離の長い Ge-S 結合にかわったことに伴う体積変化によるものと考えられる。このことは、構造が類似している物質の体積弾性率は平均原子容の約 $-4/3$ 乗に比例する^{11), 11), 12)}ということと一致する。

$\text{GeO}_2\text{-Na}_2\text{S}$ 系ガラスにおいて、 Na_2S が少量の場合には体積弾性率は配位数変化の線にそってほぼ変化するが、この

ことは、第2章で明らかにしたようにこの濃度領域でガラス中のゲルマニウムイオンの配位数が4配位から6配位に移る変化が生じていることと一致する。 Na_2S がある濃度以上に達すると、体積弾性率は平均原子容の約-1.8 乗に比例して変化するようになり、また、その直線の延長に GeS_2 ガラスの体積弾性率の値が存在している。このことは Na_2S の量を多く含んだガラスにおいては、体積弾性率の変化は構造変化（たとえば、ガラス中のゲルマニウムイオンの配位数変化）に加えて、 Ge-O 結合と Ge-S 結合の結合距離の違い、すなわち、 Ge-O 結合と Ge-S 結合の結合力の違いによる変化が大きく影響を及ぼすようになったと考えることにより説明できる。

ビッカース硬度の測定結果は、 $\text{GeO}_2\text{-Na}_2\text{S}$ 系ガラスの硬度が $\text{GeO}_2\text{-Na}_2\text{O}$ 系ガラスのそれより小さいことを示している。一方、1・3・1 で考察したように、構造上にあまり差がないと考えられる $\text{SiO}_2\text{-Na}_2\text{O}$ 系ガラスと $\text{SiO}_2\text{-Na}_2\text{S}$ 系ガラスにおいては、アルカリ含有量の等しいガラスのビッカース硬度はほぼ同じ大きさである。従って、硬度は主にガラスの網目構造に依存し、網目構造自体に違いがなければ硬度に差が生じないといえよう。このような立場からみると、 $\text{GeO}_2\text{-Na}_2\text{S}$ 系ガラスのビッカース硬度が $\text{GeO}_2\text{-Na}_2\text{O}$ 系ガラスのそれにくらべて小さいことは、これらの系のガラスの網目構造は互に異なり、 $\text{GeO}_2\text{-Na}_2\text{S}$ 系ガラスにおいて、 Ge-S 結合を有する網目構造が形成されるとともにゲルマニウムイオンの高配位数化が抑制されるために、網目がより開

放構造になることによるためと考えられる。

熱膨脹係数測定の結果は、 $\text{GeO}_2\text{-Na}_2\text{S}$ 系ガラスの熱膨脹係数が相当組成の $\text{GeO}_2\text{-Na}_2\text{O}$ 系ガラスのそれよりも大きいことを示し、またガラス転移温度および屈伏点は、 $\text{GeO}_2\text{-Na}_2\text{S}$ 系ガラスの方が $\text{GeO}_2\text{-Na}_2\text{O}$ 系ガラスよりも低い。これらの結果は、 Ge-S 結合間隔が Ge-O 結合間隔よりも長く、従って、結合力は弱くなるためと考えることにより説明できる。

3.8 総括

$\text{GeO}_2\text{-Na}_2\text{S}$ 系ガラス中のイオウおよび酸素の結合状態を明らかにするために、 $\text{GeO}_2\text{-Na}_2\text{O}$ 系ガラスおよび $\text{GeO}_2\text{-Na}_2\text{S}$ 系ガラスの密度、弾性率、硬度、熱膨脹係数、ガラス転移温度および赤外線吸収スペクトルを測定し、次の結果を得た。

1). $\text{GeO}_2\text{-Na}_2\text{O}$ 系ガラスの修飾酸化物である Na_2O を、硫化物である Na_2S により置換することによって、ガラスの密度および体積弾性率は一般に著しく減少する。

2) $\text{GeO}_2\text{-Na}_2\text{O}$ 系ガラスの密度、体積弾性率、ヤング率および剛性率は、アルカリ濃度とともに変化し、アルカリ濃度が 17~18 モル% で極大を示す。

3). $\text{GeO}_2\text{-Na}_2\text{S}$ 系ガラスの密度、体積弾性率、ヤング率および剛性率は、アルカリ (Na_2S) 濃度変化とともに、 $\text{GeO}_2\text{-Na}_2\text{O}$ 系ガラスと同じ傾向をもって変化するが、極大

を示すアルカリ濃度は7~8モル%であって、 $\text{GeO}_2\text{-Na}_2\text{O}$ 系ガラスの場合にくらべ低アルカリ濃度側に寄っている。

4) $\text{GeO}_2\text{-Na}_2\text{S}$ 系ガラスのビッカース硬度は種々の弾性定数と同様、 $\text{GeO}_2\text{-Na}_2\text{O}$ 系ガラスのそれより小さい。この結果は、 $\text{SiO}_2\text{-Na}_2\text{S}$ 系ガラスのビッカース硬度が、 $\text{SiO}_2\text{-Na}_2\text{O}$ 系ガラスのそれとほぼ等しいことと対照的である。

5) 熱膨張係数は、 $\text{GeO}_2\text{-Na}_2\text{S}$ 系ガラスの方が $\text{GeO}_2\text{-Na}_2\text{O}$ 系ガラスより大きく、また、ガラス転移温度は、 $\text{GeO}_2\text{-Na}_2\text{S}$ 系ガラスの方がかなり低い。

6) $\text{GeO}_2\text{-Na}_2\text{S}$ 系ガラスの赤外線吸収スペクトルには、 $\text{GeO}_2\text{-Na}_2\text{O}$ 系ガラスに観察された Ge-O 結合によると考えられる6個の吸収帯がすべて認められるとともに、 Na_2S 量が増加すると GeS_2 ガラスに観察された Ge-S 結合による 370 cm^{-1} と 815 cm^{-1} 付近に吸収帯が認められる。しかし、環状イオウや鎖状イオウに観察された S-S 結合による吸収帯は認められない。

7) $\text{GeO}_2\text{-Na}_2\text{S}$ 系ガラスにおける Ge-O-Ge 結合による 860 cm^{-1} 付近の吸収帯は、アルカリ量の増加とともに $\text{GeO}_2\text{-Na}_2\text{O}$ 系ガラスの場合とほぼ同じ割合で低波数側へ移動する。これに対し、 Ge-S-Ge 結合による吸収帯はアルカリ量に関係なく一定の波数のところに観察され、その強度は Na_2S 濃度の増加とともに大きくなる。

8) $\text{GeO}_2\text{-Na}_2\text{O}$ 系ガラスおよび $\text{GeO}_2\text{-Na}_2\text{S}$ 系ガラスの種々の物理的性質における相違は、主として、 Ge-O 結合および Ge-S 結合の結合力の差によって説明できる。こ

の場合，イオウはガラス構造中の架橋位置に存在する酸素と選択的に置換して，架橋イオウとして網目を形成するものと考えられる。

文 献

- 1) P.W.Bridgman, "The Physics of High Pressure", G.Bell & Sons, London (1949).
- 2) H.G.Drickamer, R.W.Lynch, R.L.Clender & E.A.Perez-Albuerne, "Solid State Physics", Vol.19 Academic Press, New York (1967) p.135.
- 3) R.Hanna & G.J.Su, J. Am. Ceram. Soc., 21 [12] 597 (1964).
- 4) N.F.Borrelli, B.D.McSwain & G.J.Su, Phys. Chem. Glasses, 4 [1] 11 (1963).
- 5) M.K.Murthy & E.M.Kirby, Phys. Chem. Glasses, 5 [5] 144 (1964).
- 6) A.R.Hilton & C.E.Jones, Phys. Chem. Glasses, 7 [4] 112 (1966).
- 7) D.A.Ramsay, J. Am. Chem. Soc., 74 72 (1952).
- 8) 今岡 稔, 旭硝子工業技術奨励会研究報告, Vol.13, p.421 (1967).
- 9) 土橋正二他, 窯協, 74 353 (1966).
- 10) 田中雅美, 南 努, 窯協, 72 176 (1964).

- 11) C.F.Cline, H.L.Dunnening & G.W.Henderson,
J. Appl. Phys., 38 1944 (1967).
- 12) O.L.Anderson & J.F.Nafe, J. Geophys. Res.,
70 3951 (1965).

第4章 Na_2S を含む酸化物ガラスの感光性

Na_2S を含むガラスの物性および構造に関する研究の遂行過程において、 $\text{GeO}_2\text{-Na}_2\text{S}$ 系ガラスの多くが太陽光線の照射を受けると着色することが見出された。この現象はフトリロミズムやソラリゼーションとして古くから知られているダークニング（暗化）現象と類似している。この光励起によるガラスのダークニング現象を利用して、自動ブラインド作用を持つ窓ガラスやサングラスなどの実用材料をはじめ、各種情報処理用素子材料が最近開発されつつある。たとえば、 As-Se-Ge 系ガラス薄膜は光メモリー材料、特にホログラム記録材料として興味をもたれている。しかしながら、これらの現象の暗化機構については、限られたフォトクロミックガラス以外はほとんど解明されておらず、このような特性を顕著に示すガラスの開発は実験的手段に頼っている現状である。

フォトクロミックガラスなどのような目的に使用するガラスでは、光照射前の可視光線に対する透明性が特に要求される。前章までの Na_2S を含む酸化物ガラスの構造に関する考察から、ガラス中に導入されたイオウは、ゲルマン酸塩ガラスでは架橋位置に入るのに対し、ケイ酸塩およびホウ酸塩ガラスでは非架橋位置に入ること、非架橋位置にイオウが多量

に存在する場合には、ガラスは赤色に濃く着色することなどが明らかとなった。従って、少量のイオウを含み、かつ透明なガラスを $B_2O_3-Na_2S$ 系や SiO_2-Na_2S 系で作製することは極めて困難である。そこで、本研究では Na_2S を含む酸化物ガラスとして GeO_2-Na_2S 系ガラスのみを対象に選び、その感光性を基礎的に調べることにした。その際、この系のガラスの新しい応用分野を開発できる可能性を見出すために、光励起による暗化や温度および時間の関数としての退色を調べ、その暗化機構を解明することを試みに。

4.1 実験方法

4.1.1 試料の調製

紫外線照射による暗化の程度が大きく、化学的にも安定な基礎ガラスを選ぶために予備実験として、表 4.1 に示した組成のガラスを第 1 章で述べた方法により作製し、太陽光線に照射させて、暗化の程度を調べた。その結果、表 4.1 に定性的に示されたように、 $90 GeO_2 \cdot 10 Na_2S$ (モル%) の組成が最も適しているように思われたので、この組成を基礎として、表 4.2 に示した組成のガラスについて定量的な実験を行なうことにした。ガラス原料や熔融方法は第 1 章で述べた通りである。熔融物は、金型中に流し出し板状としたのち、同じ厚さ (約 1.3 mm) に研磨して、光吸収の測定試料とした。

表4-1 GeO_2 - Na_2S 系ガラスの暗化の程度

GeO_2 (mole %)	Na_2S (mole %)	Darkening
97.5	2.5	Δ
96	4	\bigcirc
95.5	4.5	\bigcirc
90	10	\odot
87.5	12.5	\odot
78	22	\bigcirc
75	25	Δ
70	30	Δ

$\odot \rightarrow \bigcirc \rightarrow \Delta$ の順に暗化の度合を示す

表4-2 試料組成

Sample number	GeO_2 B_2O_3 Na_2S (mole %)
I	90 10
II	80 20
III	80 10 10
IV	50 40 10

4.1.2 紫外線の照射

紫外線の照射は、超高圧水銀灯（日本電池株式会社製，SHD 500-1，500 ワット）を用いて行なった。

紫外線照射により暗化した試料の退色は加熱により促進されるため，照射中の温度上昇による退色を防ぐために，試料ガラスを管球の表面から 20 cm 離れた位置におき，その間には，図 4.1 に示すようにガラス フィルター（東芝化成工業製 IRQ-80）を置き，熱線（赤外線）を遮断した。また，試料ガラスの背面は，水道水を利用した冷却板に密着させることにより，試料自体の温度上昇を防いだ。

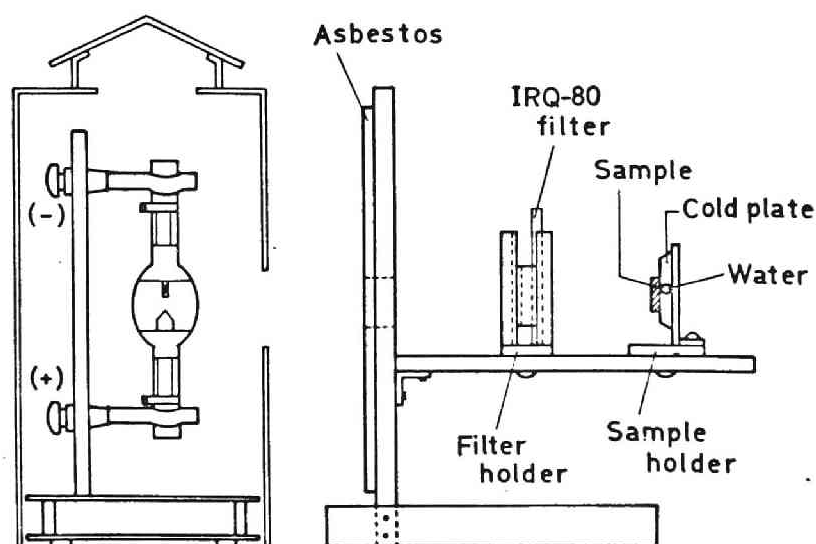


図4.1 紫外線照射装置

4.3.3 光吸収の測定

光吸収の測定は、島津ダブルビーム分光光度計 UV-200 により行なった。また、加熱しながらガラスの光吸収を測定するために、自製の加熱装置を分光光度計内に組み込み、室温から 100°C までの任意の温度で光吸収を測定した。温度測定は、試料ガラスの近傍で、クロメル-アルメル熱電対によって行なった。なお、試料ガラスの温度は、試料を分光光度計の試料室に入れたのち 1~2 分後には試料室の温度と平衡に達した。

光吸収測定の結果を表わすために次の術語を用いた。

吸収度 (Absorbance) : 本実験のように空気中の光透過を標準としてガラスの光吸収を測定した場合、各波長の光学密度 (Optical density) はガラスの表面における光損失 (反射による) とガラス自体の光吸収や光散乱に基づく損失の両者を含む¹⁾。このうち、ガラス自体の光吸収を求めるために、未照射ガラスの長波長側の光学密度が、ほぼ表面の損失を表わしていると仮定して、同一試料で各波長における測定光学密度から $700\text{ m}\mu$ における測定光学密度を差し引いた。このようにして得た値を吸収度 (Absorbance) とし、試料の光吸収を表わすこととした²⁾。

暗化度 (Darkening) : 同一試料で同一波長において、紫外線照射後の測定光学密度から紫外線照射前の測定光学密度を差し引いたもので、紫外線照射による吸収度の増加を表わす。すなわち、 I_0 の光が紫外線照射前のガラスを透過して

I_n となり、紫外線照射後のガラスを透過して I_r となるとすると、暗化度： D は、

$$\begin{aligned} D &= \log(I_0/I_r) - \log(I_0/I_n) \\ &= \log(I_n/I_r) \end{aligned} \quad (1)$$

で表わされる。また、試料ガラスの暗化度の比較には、暗化度を試料の厚さ： l で割った単位厚さあたりの暗化度： D/l を用いた。

退色度 (Fading)：紫外線を一定時間 (本実験では1時間とした。) 照射したのちの暗化度を100として、照射後の各時間の暗化度を百分率で表わしたものを示す。

4.2 実験結果

4.2.1 吸収曲線および暗化度曲線

図4.2に試料番号Iのガラスの紫外線照射前と照射後の吸収スペクトルを示す。図4.2から、照射後の吸収曲線と照射前の曲線の差として求めた暗化度と波長との関係を図4.3に示す。この図から、暗化度が最大となる波長は、約 $460\text{ m}\mu$ であることがわかる。また、他の試料ガラスも同様に $460\text{ m}\mu$ に極値をもつ暗化度曲線を示すことから、以後の実験において、暗化度および退色度の比較のためには波長 $460\text{ m}\mu$ の吸収度を用いた。

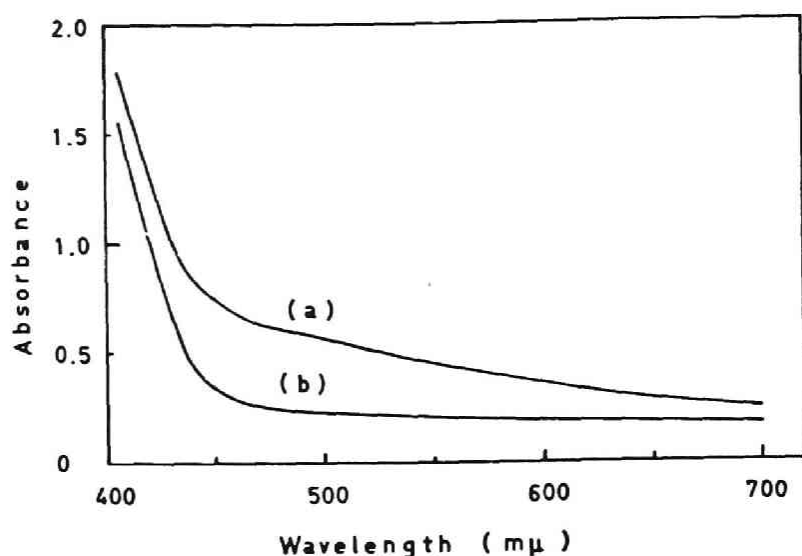


図4.2 90GeO₂·10Na₂Sガラスの吸収スペクトル

a) 紫外線照射後

b) 紫外線照射前

4.2.2 暗化度と照射量との関係

波長 460 mμ における単位厚さ当りの暗化度と照射量（照射時間）との関係を図4.4に示す。暗化度と照射量による変化は，すべての試料ガラスについてほぼ同じ傾向を示し，照射時間1～5分で急激に暗化が進行し，15～20分ではその進行速度は遅くなり，1時間では暗化の程度はほぼ飽和に達することがわかる。また，GeO₂-Na₂S系ガラスにおいて，Na₂S濃度を10モル%から20モル%へと増大させると，暗化度は減少する。また，GeO₂をB₂O₃で一部置換したガラス

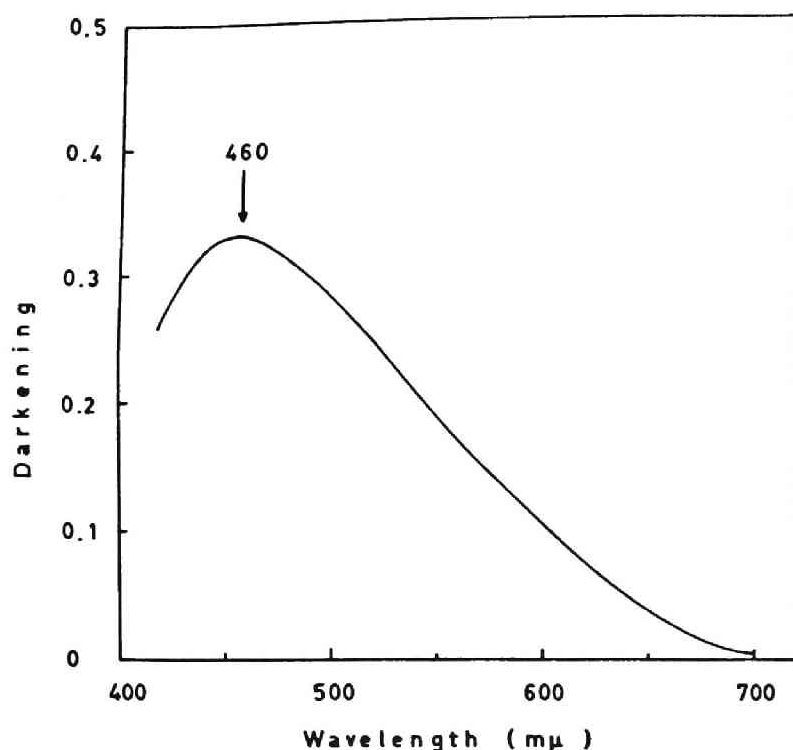


図4-3 暗化度と波長との関係

でも、 B_2O_3 の濃度とともに暗化度は減少することがわかる。

4.2.3 退色度の時間および温度依存性

退色度の時間および温度依存性を調べるために紫外線を1時間照射したのち、10秒後の暗化度を100として1分、2分、3分、4分、5分、6分、7分、10分、15分、20分、30分、60分後の暗化度を各試料について測定し、退色度と時間の関係を求めた。図4.5は、試料番号ⅠおよびⅡの26℃での測定結果を示したものである。また、図4.6および図4.7は、

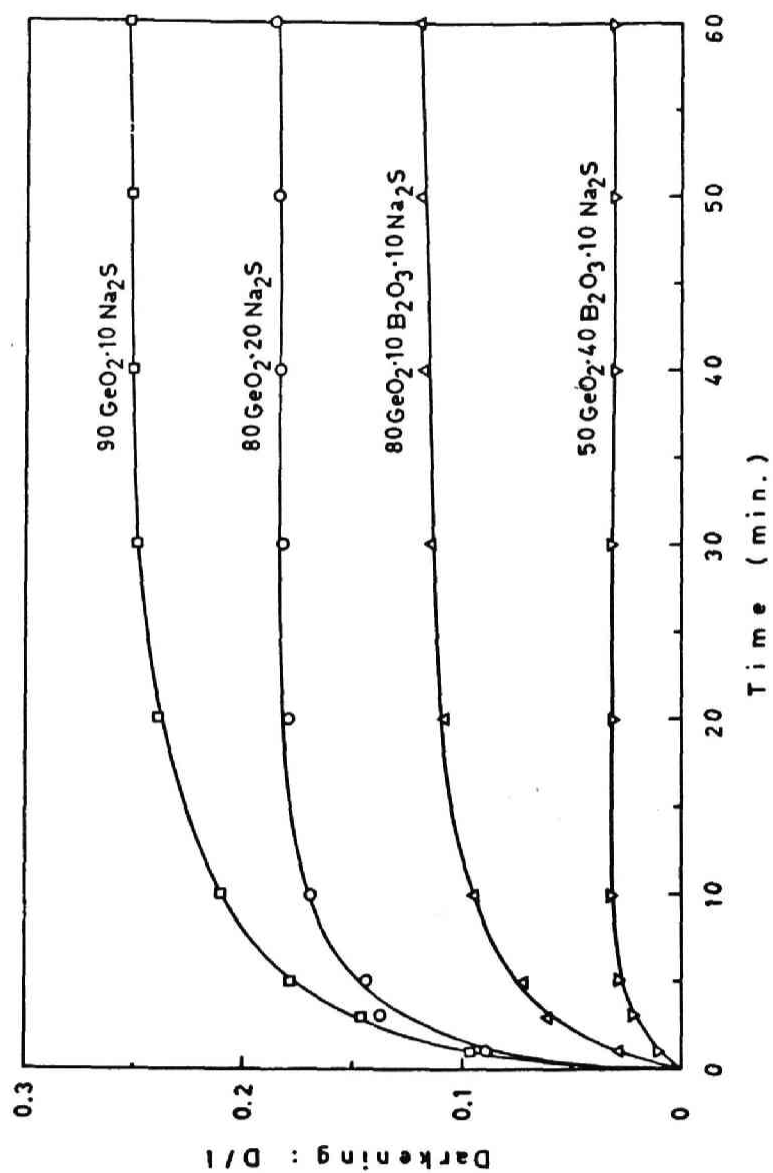


図4.4 暗化度と照射時間との関係

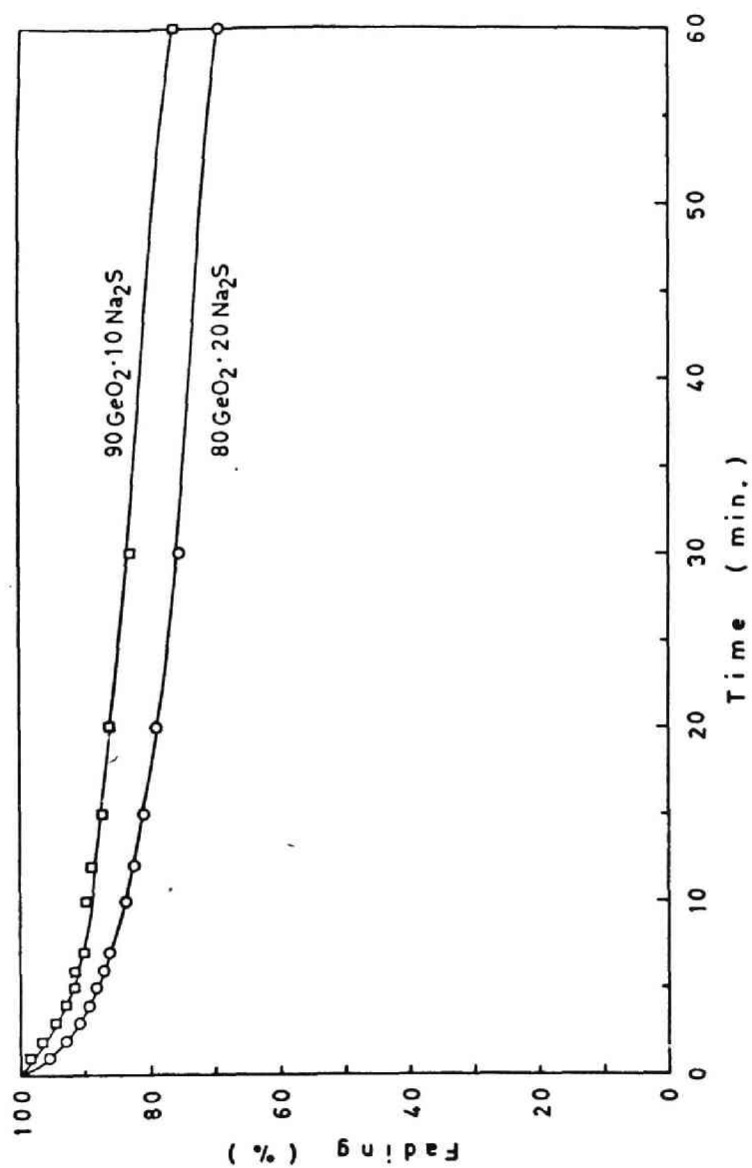


図4.5 26°Cでの退色度と時間との関係

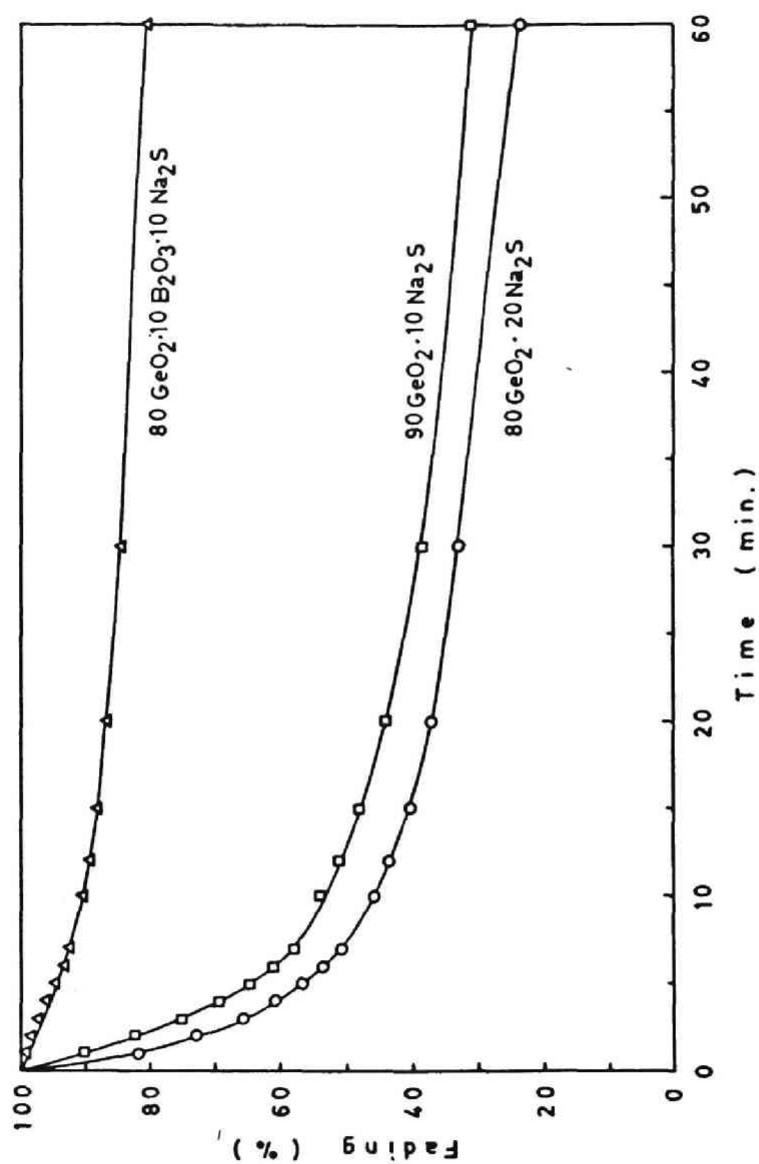


図4.6 52°Cでの退色率と時間との関係

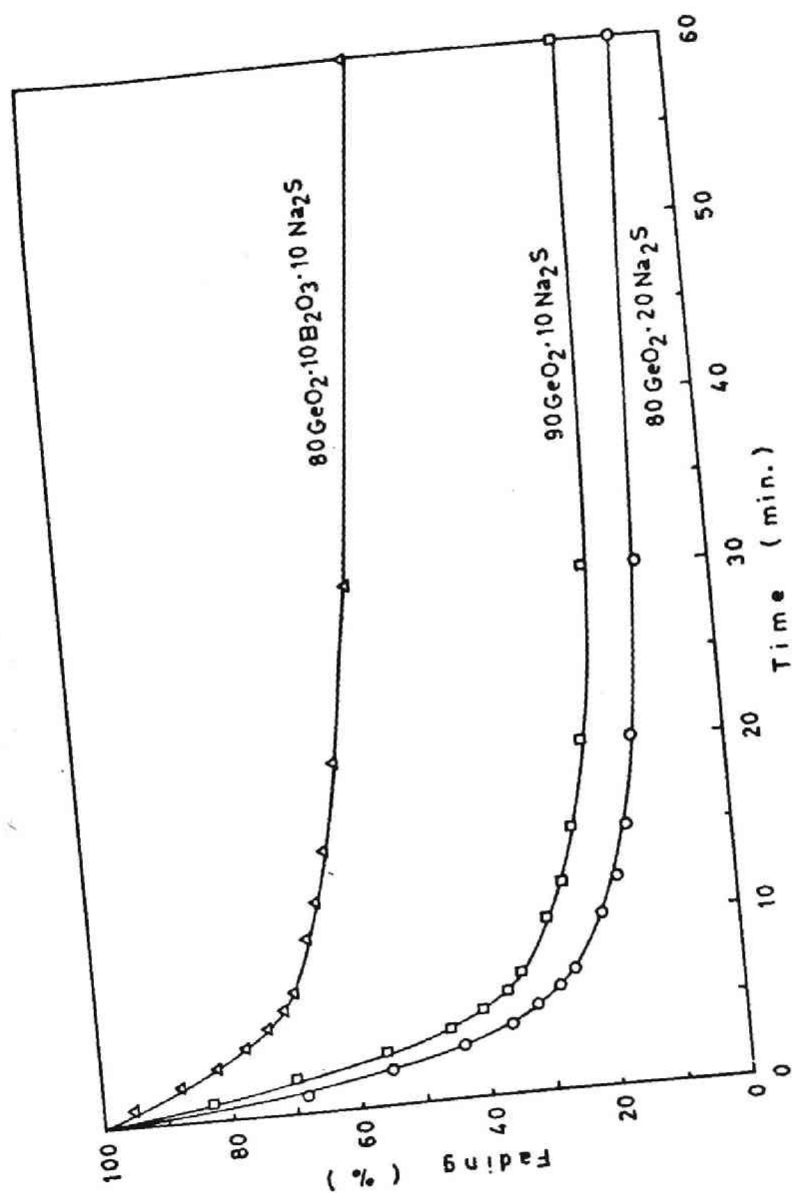


図4.7 81°Cの退色度と時間との関係

試料番号Ⅰ，Ⅱ，Ⅲの52℃および81℃での退色度と時間の関係を示したものである。これらの図から，退色は測定温度や試料ガラス組成に依存せず，ほぼ同じ傾向を示し，照射後10～15分までは急速に退色し，それ以後も徐々であるが退色し続けることがわかる。また，温度の増加とともに退色度が増加する。組成による依存性については， $\text{GeO}_2\text{-Na}_2\text{S}$ 系ガラスにおいて， Na_2S 濃度を10モル%から20モル%へと増加させると，暗化過程とは逆に退色度は大きくなる。また， GeO_2 と B_2O_3 で一部置換すると，退色度は暗化度の場合と同様小さくなることがわかる。

4.2.4 励起波長の決定

試料ガラスを暗化させるために最も有効な光の波長を励起波長と呼ぶことにする。この励起波長を決定するために，次のような操作を行なった。図4.1に示した赤外線遮蔽フィルターの後方に各種フィルターをおき，試料番号Ⅰのガラスに一定時間（30分）紫外線を照射したのち，その暗化度を測定する。次に，図4.4に示された暗化度と照射時間との関係から，測定した暗化度に対応する照射量（照射時間）を求め，これをフィルターを通した時の有効照射量（照射時間）とし，最初の照射時間（30分）で割ることによってフィルターを通過した励起波長における比較透過率を求めた。フィルターとしては，図4.8に示したような近紫外域における透過率がスである可視光線遮蔽フィルター（東芝化成工業製，UV-D2），紫色フィルター（図4.9）および緑色フィルター（図4.10）

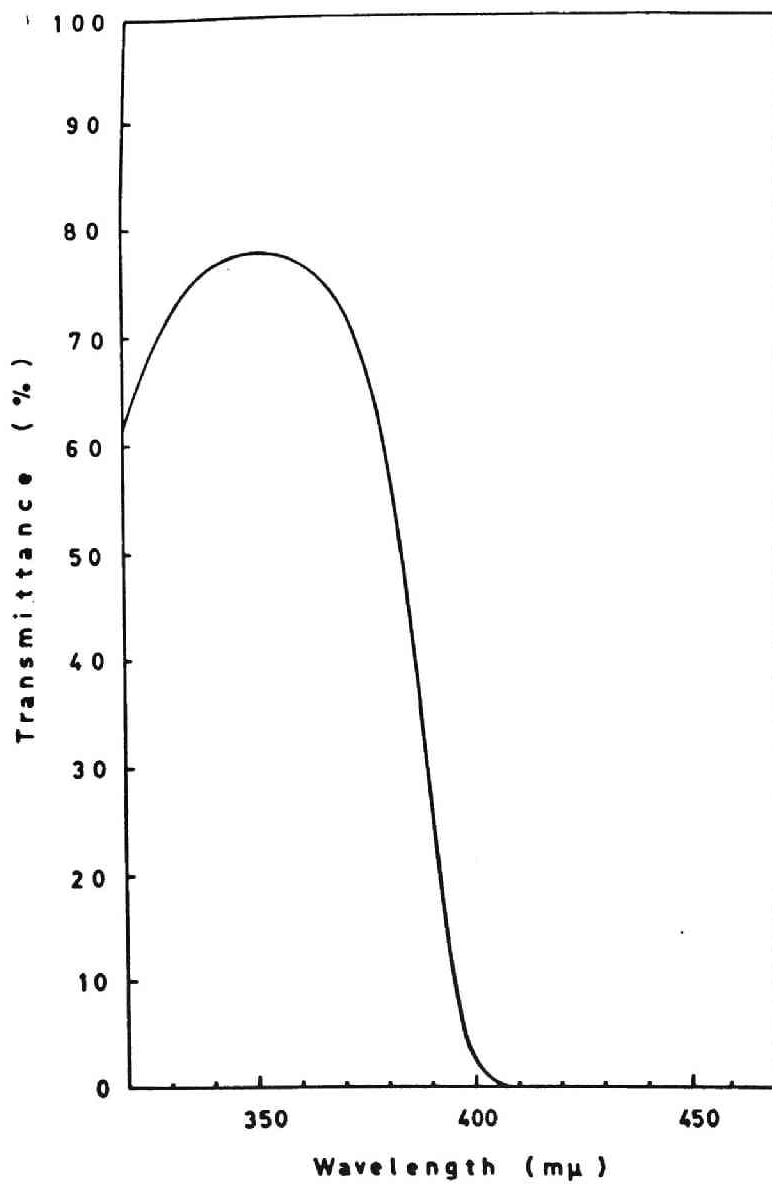


図4-8 可視光線遮蔽フィルター(UV-D2)の透過率曲線

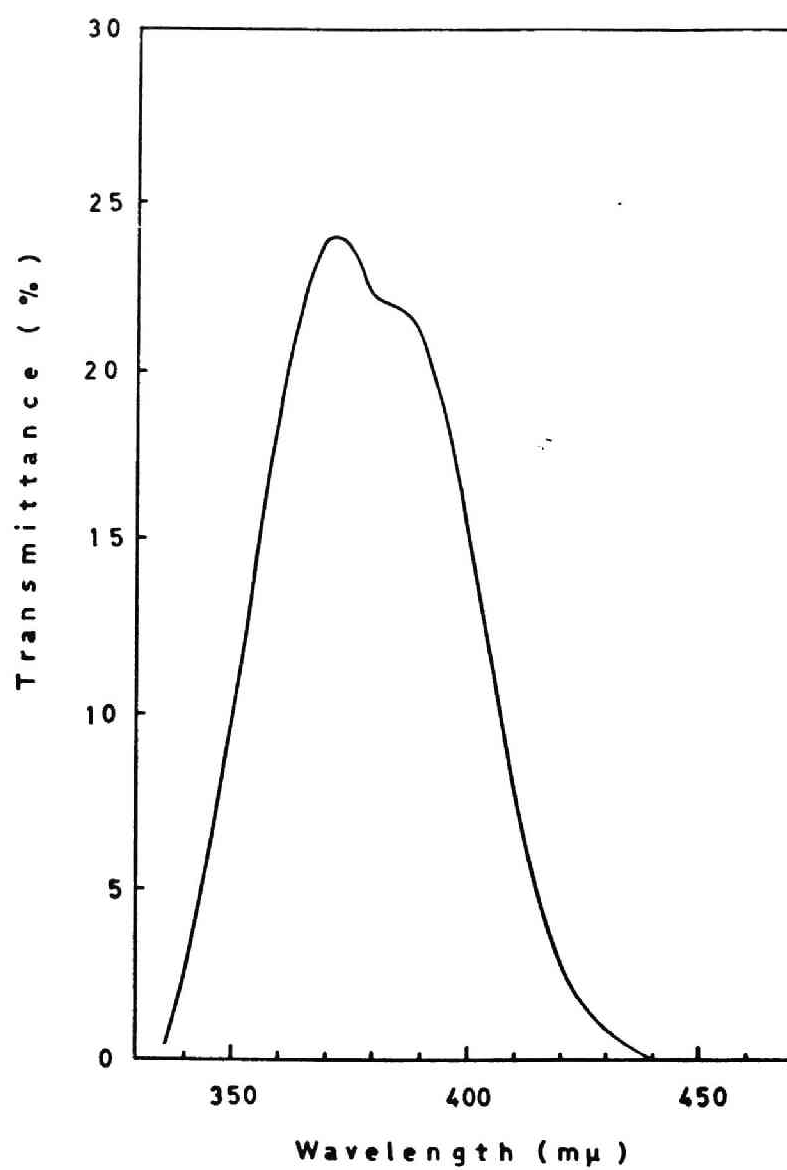


図4.9 紫色フィルターの透過率曲線

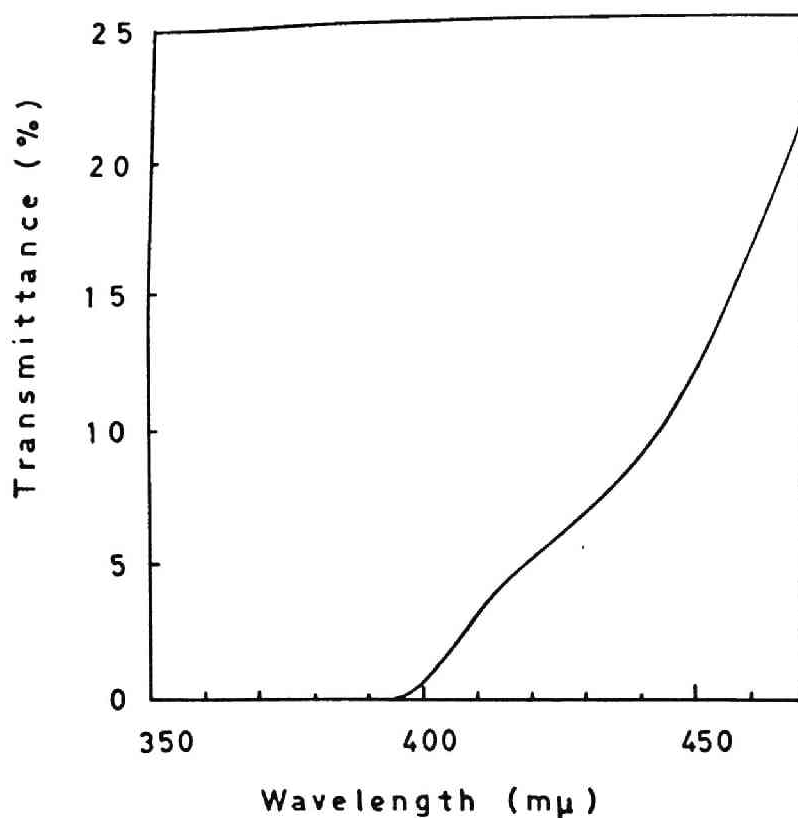


図4.10 緑色フィルターの透過率曲線

を使用した。表4.3に各フィルターを通して紫外線を照射した時の暗化度とフィルターの比較透過率を示す。表4.3の比較透過率と図4.8, 図4.9および図4.10のフィルターの透過率曲線とを比較することにより, 励起波長は約 $405\text{ m}\mu$ であることがわかる。この波長における各フィルターの実際の透過率は表4.3に示した通りである。

表4.3 各種フィルターの比較透過率

Filter	Darkening D / I	Relative trans- mittance (%)	Actual trans- mittance at 405 mμ (%)
UV-D2	0.042	0.8	0.6
Violet	0.142	10.2	11.0
Green	0.087	2.5	2.2

4.2.5 微量添加物の暗化への影響

ソラリゼーションなどでは、微量の添加物によって着色は大きく影響されることが知られている。そこで、 Ge , CeO_2 , Cu_2O , ZnO , As_2S_3 および PbS を添加物として用い、それぞれ 0.5 重量% を $90 GeO_2 \cdot 10 Na_2S$ 組成に添加したガラスの暗化度を基礎ガラスのそれと比較することにより、添加物の影響を調べた。その結果、 PbS を添加したガラスを除いて暗化度に差違はほとんど認められなかった。一方、 PbS を含むガラスは、紫外線照射による暗化を全く示さなかった。

4.2.6 暗化/退色の可逆サイクルによる疲労

紫外線照射による暗化と $150^\circ C$ での加熱による退色のサイクルを 30 回繰返したのちのガラスの暗化度を初期の暗化度と比較することによって、疲労が現われるかどうかを検討したが、繰返しによる暗化度に差異はほとんど認められず、疲労

は示さなかった。

4.3 考 察

一般に、暗化と退色の現象は互に競争反応であると考えられている。図4.5, 図4.6および図4.7の結果から、温度が上昇すれば、予想されるように退色の反応が促進されることは明らかである。また、この退色はガラスの組成に大きく依存することも明らかである。しかしながら、 B_2O_3 を含んだガラスが、退色が遅いにもかかわらず暗化の程度が少ないことは、Weylらの B_2O_3 - Na_2S 系ガラスにγ線を照射した場合の結果^{3), 4), 5)}とは異なり、 B_2O_3 添加は、紫外線に対する光学的特性に負の影響を及ぼすことがわかる。

一方、 GeO_2 - Na_2S 系ガラス中の Na_2S 量については、 Na_2S 濃度の増加とともに退色しやすくなるが、このことはガラスの暗化度を増大させるためには、 Na_2S 濃度を必要最小限度にとどめ、極力退色を押えることが必要であることを示すものと思われる。すなわち、適切な組成の GeO_2 - Na_2S 系ガラスを選ぶことによって応用分野に即したガラスを開発することも可能と思われる。

次に、紫外線の照射による暗化の機構を明らかにするために、退色の初期過程は一次反応であると仮定し、この反応の活性化エネルギーを求めることにした。すなわち、退色後の時間経過が放射性同位元素崩壊と同じく次の式によることを考える。

$$D_t = D_0 \exp (- K \cdot t) \quad (2)$$

または,

$$\ln \frac{D_t}{D_0} = - K \cdot t \quad (3)$$

D_t : ある時間 t の暗化度

D_0 : 最初 ($t=0$) にあった暗化度

K : 反応速度定数

上の式に従って図4・5, 図4・6および図4・7の結果をもとに K を求め, この K を退色時の温度に対して図示すると, 図4・11のようにほぼアレニウスの関係式

$$K \propto \exp \left(- \frac{\Delta E}{RT} \right) \quad (4)$$

が成立することがわかる。この図4・11の直線の傾きから活性化エネルギー: ΔE が求まるが, このようにして求めた種々の組成のガラスについての活性化エネルギーを表4・4にまとめて示した。表4・4から, 活性化エネルギーは組成に依存せず, $9 \sim 10 \text{ kcal/mole}$ の値をとることがわかる。このことは, 本実験で使用した試料ガラスにおいては, 紫外線を照射することによって生じた暗化の退色機構は本質的に同じであることを示している。

活性化エネルギーが $9 \sim 10 \text{ kcal/mole}$ であることは, 表4・5に示した原子の拡散のエネルギーより1桁低いことから,

本系の退色機構は、原子や分子の拡散を伴う銀ハライド微結晶を含むフォトフロミックガラスの退色の機構とは異なっているといえる。

一方、図4.3からわかるように、紫外線照射による光吸収の増加の極値が $460\text{ m}\mu$ に認められるが、これは SiO_2 -

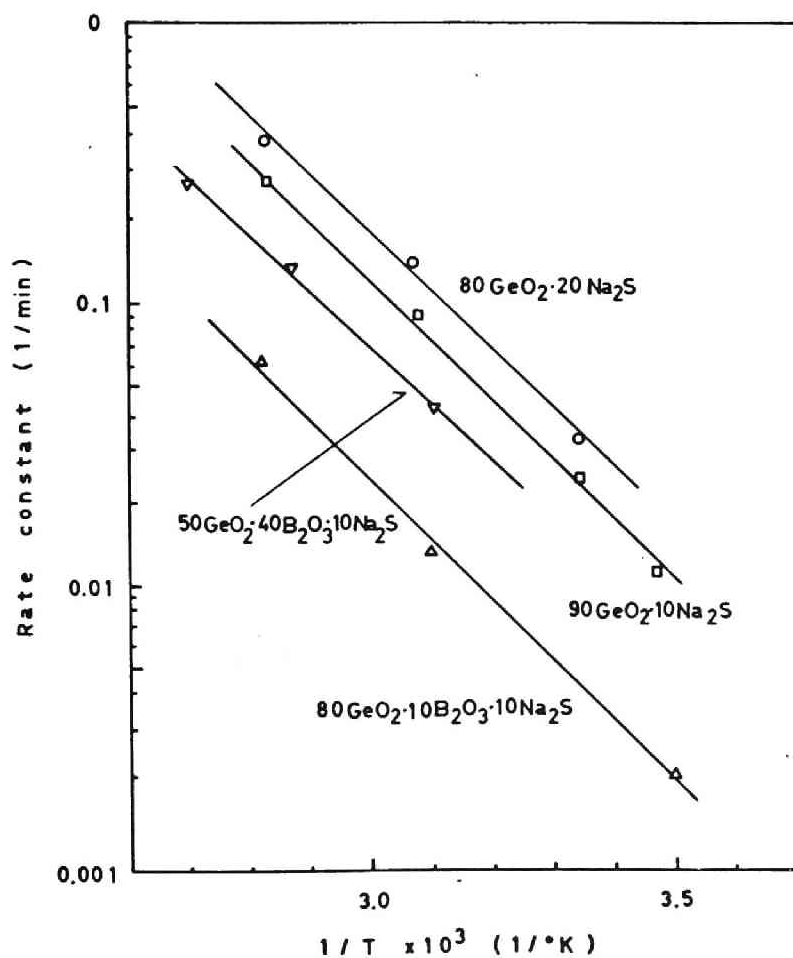


図4.11 反応速度定数と温度との関係

表4.4 各試料ガラスについての活性化エネルギー

Sample number	Activation energy ΔE (kcal/mole)
I	9.81
II	9.67
III	9.93
IV	9.28

表4.5 種々の活性化エネルギー⁶⁾

	Activation energy (kcal/mole)
Ionic conduction	
R^+	20 - 30
O^{2-}	= 40
Electronic conduction (positive hole or electron)	2 - 20

Na_2O 系ガラスにおいてX線照射によって生じた吸収帯のうち、網目修飾イオン位置にある Na^+ イオンに電子が捕獲されたもの^{7),8)}による吸収帯の位置と酷似していること、また、 $9 \sim 10 \text{ kcal/mole}$ という活性化エネルギーは、表4.5から電子や正孔による電気伝導の活性化エネルギーと類似していることなどから、紫外線照射による暗化および退色の現象は、光励起された電子-正孔対の挙動と強い相関性を示すとも考えられる。なお、還元剤を少量に含むガラスは紫外線照射により着色するが、この場合数回の暗化/退色のサイクルによる疲労が顕著に現われる。しかしながら、本実験のガラスではこのような疲労が全く認められなかったことから、上述の還元剤を含むガラスの暗化現象とは異なると考えられる。

いま、田中は、 As_2S_3 ガラスの薄膜の光暗化現象を、活性化エネルギーの値と、暗化/退色のサイクルに際してのX線回折曲線の差から、暗化は光励起下での原子再配列によるもので、アンニリングによる回復は一種の安定化現象であると考察している⁹⁾。しかし、田中のX線回折実験のステップスキャンの角度幅と回折曲線のシフト量とから考えて、光ダークニングの現象が構造変化によるものであるかどうかは結論し難いように思われる。

また、本実験における活性化エネルギーは、岸井理論の $\ell^* \longleftrightarrow \ell^*$ 転移¹⁰⁾に相当しているため、近接部分の構造の規則度 (short range order) の変化と関係するようであるが、本系での暗化の現象が、ガラス構造中のどのような規則度 (あるいは不規則度) 等の変化と関係するかについては現

在のところに明らかでない。

4.4 総括

Na_2S を含むゲルマン酸塩，ホウゲルマン酸塩ガラスが紫外線照射によりダークニング（暗化）し，光の照射を停止するとフェーディング（退色）する現象を見出し，その現象を説明するために，各々のガラスの吸収度（吸収スペクトル）を測定し，暗化度および退色度を求めて以下の結果を得た。

1) ガラスを暗化させるためには，約 $405\text{ m}\mu$ の波長の光が最も有効であり，また，光の照射による光学吸収の増加（暗化度）は， $460\text{ m}\mu$ の波長位置で最大を示す。

2) 光の照射による暗化は，照射開始後 1～5 分で急激に進行し，15～20 分では進行速度は遅くなり，約 1 時間後に暗化度はほぼ飽和に達する。暗化の程度は，ゲルマン酸塩ガラスでは，アルカリ量が増大するとともに小さくなり， B_2O_3 は暗化の効果を著しく低下させる。

3) 暗化への添加物の影響は， Pb^{++} を除いてはほとんどない。また，暗化/退色の可逆サイクルによる暗化度の疲労もほとんど認められない。

4) 退色度は，照射終了後 10～15 分までは大きく，それ以後ではその程度こそ小さくなるが依然として退色は進行する。また，退色温度の増加とともに退色度は増大する。退色の組成依存性については， Na/Ge の比が大きくなるとともに退色度は大きくなる。

5) 本系のガラスの暗化，退色現象は，退色過程の活性化エネルギーが $9 \sim 10 \text{ kcal/mole}$ であること，および暗化，退色の応答速度などを考慮すると，光励起された電子-正孔対の挙動に強い相関性をもつと考えられる。

文 献

- 1) T.Maki & M.Tashiro, Bull. Inst. Chem. Res., Kyoto Univ., 50 [6] 621 (1971).
- 2) 作花清夫, 神谷寛一, 松下和正, 窯協, 82 132 (1974).
- 3) K.O.Otley, Glass Ind., 33 [1] 24 (1952).
- 4) W.A.Weyl, "Coloured Glasses", (The Society of Glass Technology, Sheffield, England), (1951).
- 5) K.O.Otley & W.A.Weyl, J. Appl. Phys., 23 499 (1951).
- 6) 我島孝二編 "液体・非晶体の物性工学", (1968) オーム社.
- 7) 横田良助, 窯協, 65 12 (1957).
- 8) R.Yokota, Phys. Rev., 95 1145 (1954);
ibid., 91 1013 (1953).
- 9) 田中一宜, 第1回アモルファス物質の物性応用セミナー,
(1974) P. 4.1.
- 10) 岸井 賢, 東芝レビュー, 15 909 (1960).

総 括

本研究では、種々のガラス形成酸化物 (SiO_2 , GeO_2 および B_2O_3) にガラス修飾物として硫化ナトリウムを添加した二成分系のオキシオウ系ガラスについて、ガラス化範囲を決定し、これらの系のガラス中で、挙動が酸化物系ガラスと非常に異なっている GeO_2 - Na_2S 系ガラスを特に取りあげ、その構造を、X線による状態分析、種々の物理的性質および赤外線吸収を測定することによって解明するとともに、この系のガラスの新しい応用分野の開発の可能性をも調べた。

第1章では、ガラス形成酸化物として SiO_2 , GeO_2 および B_2O_3 を、ガラス修飾物として Na_2S をもちい、イオウを含むガラスのガラス化範囲を決定し、酸化物系ガラスの場合と比較した。その結果、 SiO_2 - Na_2S 系および B_2O_3 - Na_2S 系ガラスでは、ガラス化範囲は酸化物系ガラスの場合とほぼ同じであり、これらの系のガラスの着色状態は、 SiO_2 - Na_2S 系および B_2O_3 - Na_2S 系ガラスのガラス構造が酸化物系ガラスのそれと類似していることによって説明できる。一方、 GeO_2 - Na_2S 系ガラスのガラス化範囲は、 GeO_2 - Na_2O 系ガラスのそれにくらべてはるかに広く、上述の系のような着色が認められないことから、その構造は GeO_2 - Na_2O 系ガラスとかなりの相違があると推察した。

第2章では、第1章でガラス構造が酸化物系ガラスと異なっていると推察した $\text{GeO}_2\text{-Na}_2\text{S}$ 系ガラスについて、X線マイクロアナライザーを用いてゲルマニウムの K_α 線、 K_β 線、 L_α 線、 L_β 線の発光スペクトルを測定し、その化学シフトを GeO_2 結晶や GeS_2 ガラス、 $\text{GeO}_2\text{-Na}_2\text{O}$ 系ガラスおよび結晶の場合と比較することによって、 $\text{GeO}_2\text{-Na}_2\text{S}$ 系ガラス中のゲルマニウムイオンの結合状態（配位数や存在別状態）を調べた。その結果、 $\text{GeO}_2\text{-Na}_2\text{S}$ 系ガラスの発光スペクトルの波長位置の変化は、ゲルマニウムイオンの配位数変化や隣接原子の違いに敏感に対応し、まず Na_2S が0～約8モル%の濃度域では、 $\text{GeO}_2\text{-Na}_2\text{O}$ 系ガラスの場合と同様ゲルマニウムイオンの6配位化が進行する。さらに、 Na_2S 量が増加するとガラス中では、 Ge-S 結合が多く形成され、その結果4配位のゲルマニウムイオンが再び増加することを明らかにした。

第3章では、 $\text{GeO}_2\text{-Na}_2\text{S}$ 系ガラスと $\text{GeO}_2\text{-Na}_2\text{O}$ 系ガラスとの物理的性質や赤外線吸収を測定し、これらのガラスの性質の相違から $\text{GeO}_2\text{-Na}_2\text{S}$ 系ガラス中のイオウおよび酸素の結合状態について究明した。その結果、 $\text{GeO}_2\text{-Na}_2\text{O}$ 系ガラスおよび $\text{GeO}_2\text{-Na}_2\text{S}$ 系ガラスの種々の物理的性質の相違は、主として Ge-O 結合および Ge-S 結合の結合力の差によって説明ができること、また、 $\text{GeO}_2\text{-Na}_2\text{S}$ 系ガラスの赤外線吸収において、 Na_2S 量の増加とともに Ge-S-Ge 結合による吸収帯が現われはじめることから、ガラス中ではイオウはガラス構造中の架橋位置に存在する酸素と選択的に置換

して、架橋イオンとして網目を形成することを明らかにした。

第4章では、本研究で新しく見出した $\text{GeO}_2\text{-Na}_2\text{S}$ 系ガラスの感光性については光励起による暗化や温度および時間の関数としての退色について詳細に調べ、その暗化機構を究明し、この系のガラスの新しい応用分野を開発できる可能性を見出す手掛りとした。その結果、ガラスを暗化させるためには約 $405\text{ m}\mu$ の波長の光が有効であり、光照射による暗化の程度はアルカリ量が増大するとともに小さくなる。また、暗化への添加物の影響は Pb^{++} , B_2O_3 を除いてほとんどなく、暗化/退色のサイクルによる暗化度の疲労も認められなかった。一方、退色については温度の増加とともに、また Na/Ge の比が大きくなるとともに退色度は増大する。また感光の機構については、退色過程の活性化エネルギーが $9\sim 10\text{ kcal/mole}$ であること、および暗化、退色の応答速度から、光励起された電子-正孔対の挙動に強い相関性があると考えられる。

謝 辞

本研究に対して、御懇篤な御指導と御助言を賜った京都大学教授・功力雅長博士に深く感謝の意を表します。また、研究中、終始御教示と御助言を賜った京都大学助教授・曾我直弘博士に対して心から御礼を申し上げます。さらにまた、実験遂行上、御助力と激励を寄せて下さった功力研究室および京都大学教授 神野 博博士をはじめとした神野研究室の方々にも感謝の意を表します。

